



CONTRIBUTOS DOS MODELOS GEOMATEMÁTICOS NO ESTUDO DA DISPERSÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS EM SOLOS URBANOS

ANA SOFIA HENRIQUES ROSA

Dissertação submetida para satisfação dos requisitos do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE

Orientador: Professor Doutor Joaquim Eduardo Sousa Góis

Coorientador: Professora Doutora Ana Maria Rodrigues Monteiro Sousa

novembro de 2016

MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE 2015/2016

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

Tel. +351-22-508 196

Fax +351-22-508 1448

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ feup@fe.up.pt

URL: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente - 2015/2016- Departamento de Engenharia de Minas e Geo-Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2016.*

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão eletrónica fornecida pelo respetivo Autor.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo e a avaliação da dispersão espacial dos metais pesados nos solos urbanos da cidade do Porto. A área em estudo corresponde à capital da Área Metropolitana do Porto que se assume, em importância económico-administrativa, como a segunda maior cidade de Portugal. A dissertação agora apresentada pode ser individualizada em duas partes. A primeira, essencialmente descritiva, onde se apresenta, nos Capítulos 2, 3 e 4, o enquadramento conceptual do fenómeno em estudo e a aquisição de informação. Ainda nesta parte da tese apresentam-se os trabalhos de campo efetuados (campanha de amostragem) e conducentes às fases de tratamento de dados subsequentes.

A segunda parte deste documento, Capítulos 5 e 6, destinou-se a todo o tratamento estatístico e geoestatístico dos dados recolhidos, à construção dos modelos Geomatemáticos utilizados e à interpretação dos resultados obtidos.

Na área em estudo, a cidade do Porto, foi realizada uma ampla campanha de amostragem em 284 locais distintos da cidade (amostragem representativa das diferentes vivências socioeconómicas, geomorfológicas, ocupacionais e ambientais da cidade), os quais foram analisados com recurso a um espectrómetro de fluorescência de Raio-X portátil. As concentrações de alguns metais pesados presentes no solo superficial urbano dos locais amostrados foram objeto de estudo e a informação obtida foi sujeita a uma primeira análise exploratória de dados (no sentido que lhe atribuí Benzécri, aplicação da Análise em Componentes Principais, Benzécri, 1973). Tendo sido, posteriormente, objeto de tratamento geoestatístico, com o propósito de serem criadas representações gráficas da dispersão espacial dos metais pesados considerados para a cidade do Porto. É feita uma primeira tentativa de interpretação, correlacionando a atividade antropogénica da cidade com os resultados obtidos.

Palavras-Chave: Metais Pesados; Solo Urbano; Estatística; Análise em Componentes Principais; Geoestatística; cidade do Porto.

ABSTRACT

This paper aimed to study and evaluate the spacial dispersion of heavy metals in the urban soils of Oporto city. The focused area corresponds to the capitol of the Metropolitan Area of Porto, which in economic and administrative context, assumes itself as Portugal's second biggest city. The now presented dissertation can be individualized in two parts. Firstly, an essentially descriptive part where, in the chapters 2, 3 and 4, its presented the conceptual framework of the phenomenon under study and the acquisition of information. All the accomplished sampling field work (sampling campaign), that provided data to the subsequent processes is also introduced in this first part.

The second part of this document, chapters 5 and 6, focuses on all the statistic and geostatistical methods applied to the collected data in order to obtain and interpret geomathematical models.

A wide sampling campaign took place in the city, where 284 distinct locations were analyzed with a portable X-Ray fluorescence spectrometer for the heavy metals concentrations on the superficial urban soil. This provided a representative sample of the different social-economic, geomorphologic, occupational and environmental aspects of the city. Some of the urban topsoil heavy metal concentrations were the focus of this study and the data were initially subjected to an exploratory statistical analysis (as Benzécri described, application of the Principal Components Analysis, Benzécri, 1973). Followed by the application of geostatistical methods with the intent of creating graphical representations of the spacial dispersion of the studied heavy metals in the Oporto city. The first attempt to interpret the results, intended to establish a correlation between the results and anthropogenic activities.

KEYWORDS: Heavy Metals; Urban Soil; Statistics; Principal Component Analysis; Geostatistics; Oporto city.

AGRADECIMENTOS

Desenvolvida para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Minas e Geo-ambiente, esta dissertação é o culminar de vários anos de estudo. Ao longo destes anos, com a preciosa ajuda de diversas pessoas, às quais deixo um agradecimento, ultrapassei todos os obstáculos e concluo, agora, uma muito importante etapa da minha vida académica.

Em primeiro lugar quero deixar um profundo agradecimento à minha família que sempre me apoiou e incentivou a ser uma pessoa melhor. À minha mãe por todo o amor, carinho e paciência com que sempre me ouviu e a sensatez com que sempre me aconselhou. Ao meu pai por todas as palavras de encorajamento e força. Obrigada por tudo, pois tudo o que sou hoje deriva de tudo o que vós fizestes por mim.

Ao Alberto Barros agradeço todo o companheirismo ao longo destes anos, toda a incansável ajuda e compreensão, todo o carinho e força que, sem dúvida, foram essenciais na concretização deste mestrado.

À Francisca Brás que me acompanhou desde do início da licenciatura e depressa se tornou mais que uma colega de curso. Uma amiga que sempre esteve presente nos melhores e piores momentos.

Ao Professor Joaquim Góis agradeço a orientação, o apoio e incentivo, a disponibilidade, a partilha de conhecimentos e o importante contributo para tornar esta dissertação numa realidade.

À Professor Ana Monteiro, coorientadora deste trabalho, pela disponibilidade e apoio prestado durante a realização deste trabalho. Agradeço também à MAPIS, em particular ao Doutor Luís Fonseca, por toda a colaboração ao longo deste trabalho.

Agradeço ao departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por permitir a utilização do aparelho portátil de medição por fluorescência de raio-X durante

a campanha de amostragem. À Engenheira Célia Ferreira e ao Engenheiro Rui Sousa pela disponibilidade e preocupação.

A todos os demais que de uma maneira ou outra me apoiaram e ajudaram durante estes anos na universidade.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 – Considerações gerais. Objetivos.....	1
1.2 – Organização do trabalho.....	4
 Capítulo 2 – Enquadramento.....	 7
2.1 – Enquadramento da cidade do Porto no presente trabalho.....	7
2.2 – Caracterização histórica da evolução industrial na cidade do Porto.....	11
2.3 – Enquadramento legal.....	17
 Capítulo 3 – Contaminação dos solos.....	 19
3.1 – Poluição dos solos por metais pesados.....	19
3.2 – Caracterização dos metais pesados em estudo.....	19
3.2.1 – Arsénio.....	21
3.2.2 – Chumbo.....	23
3.2.3 – Cobre.....	24
3.2.4 – Molibdénio.....	26
3.2.5 – Zinco.....	27
 Capítulo 4 – Metodologia para a obtenção de dados.....	 31
4.1 – Campanha de amostragem.....	31
4.2 – Instrumentação utilizada.....	35
4.3 – Resultados obtidos.....	38
 Capítulo 5 – Tratamento estatístico dos dados.....	 41
5.1 – Breve introdução aos fundamentos estatísticos.....	41
5.2 – Análise dos resultados da estatística descritiva.....	45
5.3 – Teste Kolmogorov-Smirnov.....	47
5.4 – Análise em componentes principais.....	49

Capítulo 6 – Tratamento geoestatístico dos dados.....	57
6.1 – Considerações gerais.....	57
6.2 – Análise estrutural.....	58
6.3 – Estimação	62
6.4 – Representação espacial.....	66
 Capítulo 7 – Conclusões.....	 75
7.1 – Conclusões.....	75
7.2 – Perspetivas Futuras.....	76
 Bibliografia.....	 79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema metodológico seguido.....	3
Figura 2 – Enquadramento geográfico do concelho do porto (Fontes: Worldmap; S. Horta; Mapis).....	7
Figura 3 – Densidade populacional nas freguesias do Porto (Fonte: CMP, 2015)....	9
Figura 4 – Evolução da população residente nas freguesias do Porto (Fonte: CMP, 2015).....	10
Figura 5 – Geologia do concelho do Porto (Fonte: MAPIS).....	10
Figura 6 – Evolução da distribuição espacial dos estabelecimentos industriais, que requereram alvará, entre 1857 e 1899 (adaptado de Cordeiro, 1996).....	14
Figura 7 – Planta do novo centro cívico – 1926 (Fonte: Centro Histórico do Porto – Património Mundial).....	15
Figura 8 – Áreas industriais e espaços industriais construídos (adaptado de Fernandes, 1998).....	16
Figura 9 – Ocupação atual do solo no concelho do Porto (Fonte: MAPIS).....	17
Figura 10 – Mapa Europeu, obtida por krigagem, da concentração do As à superfície do solo (adaptado Lado, 2008).....	22
Figura 11 – Mapa Europeu, obtida por krigagem, da concentração do Pb à superfície do solo (adaptado Lado, 2008).....	24
Figura 12 – Mapa Europeu, obtida por krigagem, da concentração do Cu à superfície do solo (adaptado Lado, 2008).....	26
Figura 13 – Mapa Europeu, obtida por krigagem, da concentração do Zn à superfície do solo (adaptado Lado, 2008).....	28
Figura 14 – Localização dos pontos de amostragem na cidade do Porto (Fonte: MAPIS).	34
Figura 15 – Localização dos pontos de amostragem sobre a rede viária da cidade do Porto (Fonte: MAPIS).....	34
Figura 16 – Características básicas do Espetrómetro de Fluorescência de Raio-X Innov-X Systems.....	36

Figura 17 – Princípio de funcionamento do espectrómetro (Fonte: Manual Innov-X Systems, 2005).....	37
Figura 18 – População vs amostra.....	41
Figura 19 – Matriz input para a ACP.....	50
Figura 20 - Projeção das variáveis (leia-se elementos) no primeiro plano fatorial (F1, F2).....	51
Figura 21 - Projeção das variáveis (leia-se elementos) no segundo plano fatorial (F3, F4).....	52
Figura 22 – Projeção dos indivíduos (leia-se pontos de amostragem) no primeiro plano fatorial (F1, F2). Interpretação ao longo do eixo F1.....	52
Figura 23 – Projeção dos indivíduos (leia-se pontos de amostragem) no primeiro plano fatorial (F1, F2). Interpretação ao longo do eixo F2.....	53
Figura 24 – Projeção dos indivíduos (leia-se pontos de amostragem) no segundo plano fatorial (F1, F3). Interpretação ao longo do eixo F3.....	54
Figura 25 – Projeção dos indivíduos (leia-se pontos de amostragem) no terceiro plano fatorial (F1, F4). Interpretação ao longo do eixo F4.....	55
Figura 26 – Esquema de um semivariograma (adaptado de Lopes, 2013).....	59
Figura 27 – Variograma Experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento As.....	60
Figura 28 – Variograma Experimental para o elemento Cu - Efeito pepita puro.....	60
Figura 29 – Variograma Experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Mo.....	61
Figura 30 – Variograma Experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Pb.....	61
Figura 31 – Variograma Experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Zn.....	61
Figura 32 – Representação gráfica da distribuição espacial do As.....	67
Figura 33 – Representação gráfica da distribuição espacial do Cu.....	68
Figura 34 – Representação gráfica da distribuição espacial do Mo.....	69
Figura 35 – Representação gráfica da distribuição espacial do Pb.....	70
Figura 36 – Representação gráfica da distribuição espacial do Zn.....	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição populacional da cidade do Porto em 2011.....	8
Tabela 2 – <i>Target e intervention values</i> para os elementos.....	18
Tabela 3 – Posição dos elementos, em estudo, na Lista Prioritária das Substâncias Perigosas.....	20
Tabela 4 – Fontes antropogénicas e naturais dos elementos químicos em estudo.....	29
Tabela 5 – Excerto da folha de campo preenchida durante a campanha de amostragem.....	33
Tabela 6 – Excerto dos resultados extraídos do Espectrómetro de Fluorescência de Raio-X, 44 registos obtidos no dia 8 de abril de 2016.....	39
Tabela 7 – Excerto tabela utilizada para organizar as leituras e calcular as médias aritméticas de cada ponto.....	39
Tabela 8 – Excerto da tabela dos resultados compilados.....	40
Tabela 9 – Soma da ocorrência dos elementos.....	40
Tabela 10 – Estatísticos descritivos dos dados obtidos.....	45
Tabela 11 – Resultados do teste Kolmogorov-Smirnov.....	48
Tabela 12 – Excerto da matriz de input para a ACP.....	50
Tabela 13 – Resultados obtidos na Análise em Componentes Principais.....	51
Tabela 14 – Análise Estrutural: Variogramas teóricos.....	61
Tabela 15 – Número de pontos obtidos por estimação.....	65
Tabela 16 – Estatísticos descritivos dos pontos obtidos por estimação.....	66

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1

Anexo 1.1 – Tabela resumo da localização dos pontos amostrados durante a campanha de amostragem.....	A-1
Anexo 1.2 – Tabela resumo dos registos obtidos durante a campanha de amostragem.....	A-10
Anexo 1.3 – Especificações técnicas do Espectrómetro de Fluorescência de Raio-X Innov-X Systems.....	A-17

ANEXO 2

Anexo 2.1 – Estatísticos descritivos dos restantes elementos.....	A-19
Anexo 2.2 – Teste Kolmogorov-Smirnov.....	A-19
Anexo 2.3 – Resultados teste Kolmogorov-Smirnov para os restantes elementos....	A-20

ANEXO 3

Anexo 3.1 – Valores Próprios.....	A-21
Anexo 3.2 – Coordenadas das variáveis nos eixos fatoriais.....	A-21
Anexo 3.3 – Coordenadas dos indivíduos nos eixos fatoriais.....	A-21
Anexo 3.4 – Matriz de correlações (Pearson e Spearman) entre as variáveis.....	A-22

ANEXO 4

Anexo 4.1 – Análise Estrutural dos restantes elementos.....	A-23
Anexo 4.2 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Fe.....	A-23
Anexo 4.3 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Mn.....	A-23
Anexo 4.4 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Rb.....	A-24
Anexo 4.5 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Sr.....	A-24

Anexo 4.6 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Ti.....	A-24
Anexo 4.7 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Zr.....	A-25
Anexo 4.8 – Número de pontos obtidos na estimação de pontos para os restantes elementos.....	A-25
Anexo 4.9 – Estatísticos descritivos dos pontos obtidos por estimação para os restantes elementos.....	A-25

ANEXO 5

Anexo 5.1 – Representação gráfica da distribuição espacial do As.....	A-27
Anexo 5.2 – Representação gráfica da distribuição espacial do Cu.....	A-29
Anexo 5.3 – Representação gráfica da distribuição espacial do Fe.....	A-31
Anexo 5.4 – Representação gráfica da distribuição espacial do Mn.....	A-33
Anexo 5.5 – Representação gráfica da distribuição espacial do Mo.....	A-35
Anexo 5.6 – Representação gráfica da distribuição espacial do Pb.....	A-37
Anexo 5.7 – Representação gráfica da distribuição espacial do Rb.....	A-39
Anexo 5.8 – Representação gráfica da distribuição espacial do Sr.....	A-41
Anexo 5.9 – Representação gráfica da distribuição espacial do Ti.....	A-43
Anexo 5.10 – Representação gráfica da distribuição espacial do Zn.....	A-45
Anexo 5.11 – Representação gráfica da distribuição espacial do Zr.....	A-47

ANEXO 6

Anexo 6.1 – Histograma dos valores medidos para o elemento As.....	A-49
Anexo 6.2 – Histograma dos valores medidos para o elemento Cu.....	A-49
Anexo 6.3 – Histograma dos valores medidos para o elemento Mo.....	A-50
Anexo 6.4 – Histograma dos valores medidos para o elemento Pb.....	A-50
Anexo 6.5 – Histograma dos valores medidos para o elemento Zn.....	A-51

ABREVIATURAS/ACRÓNIMOS

<LOD – Valor abaixo do nível de deteção

ACP – Análise em Componentes Principais

Ag – Prata

AMP – Área Metropolitana do Porto

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

As – Arsénio

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Au – Ouro

Ba – Bário

Bi – Bismuto

Br – Brómio

Ca – Cálcio

Cd – Cádmio

Cl – Cloro

CMP – Câmara Municipal do Porto

Co – Cobalto

Cr – Crómio

Cu – Cobre

EDXRF – Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva

EPA – Environmental Protection Agency

Fe – Ferro

GaWC – Globalization and World Cities Research Network

GPS – Global Positioning System

Hg – Mercúrio

I – Iodo

IARC – Internartional Agency for Research on Cancer

IMOA – International Molybdenum Association

INE – Instituto Nacional de Estatística

K – Potássio

LED – Light-Emitting Diode

MAPIS – Mapping Intelligent Solutions

Mn – Manganês

Mo – Molibdênio

NA – Não Aplicável

Ni – Níquel

Obs – Observações

OMS – Organização Mundial de Saúde

P – Fósforo

Pb – Chumbo

Rb – Rubídio

RSC – Royal Society of Chemistry

RXRF – Fluorescência de Raios-X por Radiação Sincrotrão

S – Enxofre

Sb – Antimônio

Se – Selênio

Sn – Estanho

Sr – Estrôncio

Ti – Titânio

TXRF – Fluorescência de Raios-X de Reflexão Total

USGS – United States Geological Survey

VCI – Via de Cintura Interna

VR – Variável Regionalizada

WDXRF – Fluorescência de Raios-X de Dispersão por comprimento de onda

WHO – World Health Organization

XRF – Fluorescência de Raio-X

ZCI – Zona Centro-Ibérica

Zn – Zinco

ZOM – Zona Ossa Morena

Zr – Zircônio

μ -XRF – Fluorescência de Micro Raios-X

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1. – Considerações gerais. Objetivos.

O solo é um recurso natural básico, constituindo um componente fundamental dos ecossistemas e dos ciclos naturais, nele interagem praticamente todos os restantes componentes como o ar, a água e os organismos vivos. Assim, o solo, se contaminado, pode tornar-se numa fonte de poluição para as águas superficiais e subterrâneas, para os oceanos e para todos os organismos vivos. A contaminação do solo representa um problema sério para a humanidade, visto que o solo se encontra na base da cadeia alimentar e é através dele que os humanos entram em contacto com a maior parte dos contaminantes.

A contaminação por metais pesados é particularmente danosa devido à sua elevada toxicidade e porque, normalmente, permanecem no solo durante longos períodos de tempo. As principais fontes de contaminantes desta natureza são de origem antrópica. A indústria, os transportes automóveis e as atividades agrícolas são grandes exemplos destas fontes. Atualmente existem inúmeros estudos sobre a contaminação por metais pesados em solos, em plantas e nas águas de ambientes urbanos em países como os EUA, Alemanha, Inglaterra¹, Itália, China entre outros. Havendo a consciência que, atualmente, mais de 50% da população mundial vive em grandes centros urbanos e que as perspetivas futuras apontam para mais de 70% em 2050, há que garantir um esforço adicional no estudo particular destes ambientes vivenciais por forma a satisfazer e melhorar as condições de vida de uma importante parte da humanidade.

Em Portugal foram já realizados alguns trabalhos com o propósito de avaliar as concentrações em metais pesados no solo, os levantamentos à escala europeia são exemplos disso. Também na cidade do Porto, cidade em estudo no trabalho agora apresentado, existiu um estudo semelhante realizado em 1997 por Ana Monteiro (Monteiro, 1997).

¹ Para este país e em particular na cidade de Manchester, realça-se um estudo recente desenvolvido por uma investigadora portuguesa, (Raquel Cardoso, 2014) denominado *The fate of contaminants in urban soils and sediments: Novels assessments and implication for risks*.

O presente trabalho tem como objetivo central avaliar a atual dispersão espacial dos metais pesados no solo urbano da cidade de Porto. Através da recolha de dados (conseguidos por meio de uma campanha de amostragem com 284 locais de amostragem) e posterior análise estatística e geoestatística, foi possível interpretar as variáveis (concentrações em metais pesados) e criar representações gráficas capazes de descrever a variabilidade espacial dos metais pesados na cidade.

Pretende-se assim, estabelecendo um primeiro grande objetivo, identificar numa primeira aproximação as zonas da cidade que evidenciam concentrações elevadas em determinados metais pesados. Desta forma estabelece-se um primeiro diagnóstico sobre a problemática em estudo.

Dentro de um quadro metodológico definido (Figura 1) e que envolve a utilização de uma série de modelos geomatemáticos (modelos no âmbito da geoestatística e da estatística uni e multivariada - Análise em Componentes Principais), procura-se verificar a aplicabilidade e eficácia da abordagem metodológica proposta.

Na decorrência dos estudos a efetuar, perspetiva-se a possibilidade de individualizar zonas da cidade consoante a sua maior ou menor vulnerabilidade em termos da contaminação por metais pesados. Pretende-se que esta parte do estudo seja suportada por um levantamento da legislação ambiental existente (portuguesa e internacional), por forma a ser possível definir, claramente, para cada um dos elementos analisados, os valores limite usuais neste tipo de estudos, “*target value*” e “*intervention value*”.

Sempre que possível procurar-se-á, para além de se assinalar os eventuais problemas existentes, encontrar uma possível explicação fenomenológica para as ocorrências problemáticas identificadas.

Procurar-se-á ainda, acompanhar a par da abordagem de carácter mais técnico-científico, uma outra perspetiva que inclua uma aproximação histórica evolutiva aos fenómenos em estudo. Este complemento à abordagem tradicional procurará identificar situações que, no passado, possam ter contribuído para estado atual.

Estudo da Dispersão Espacial de Metais Pesados em Solos Urbanos

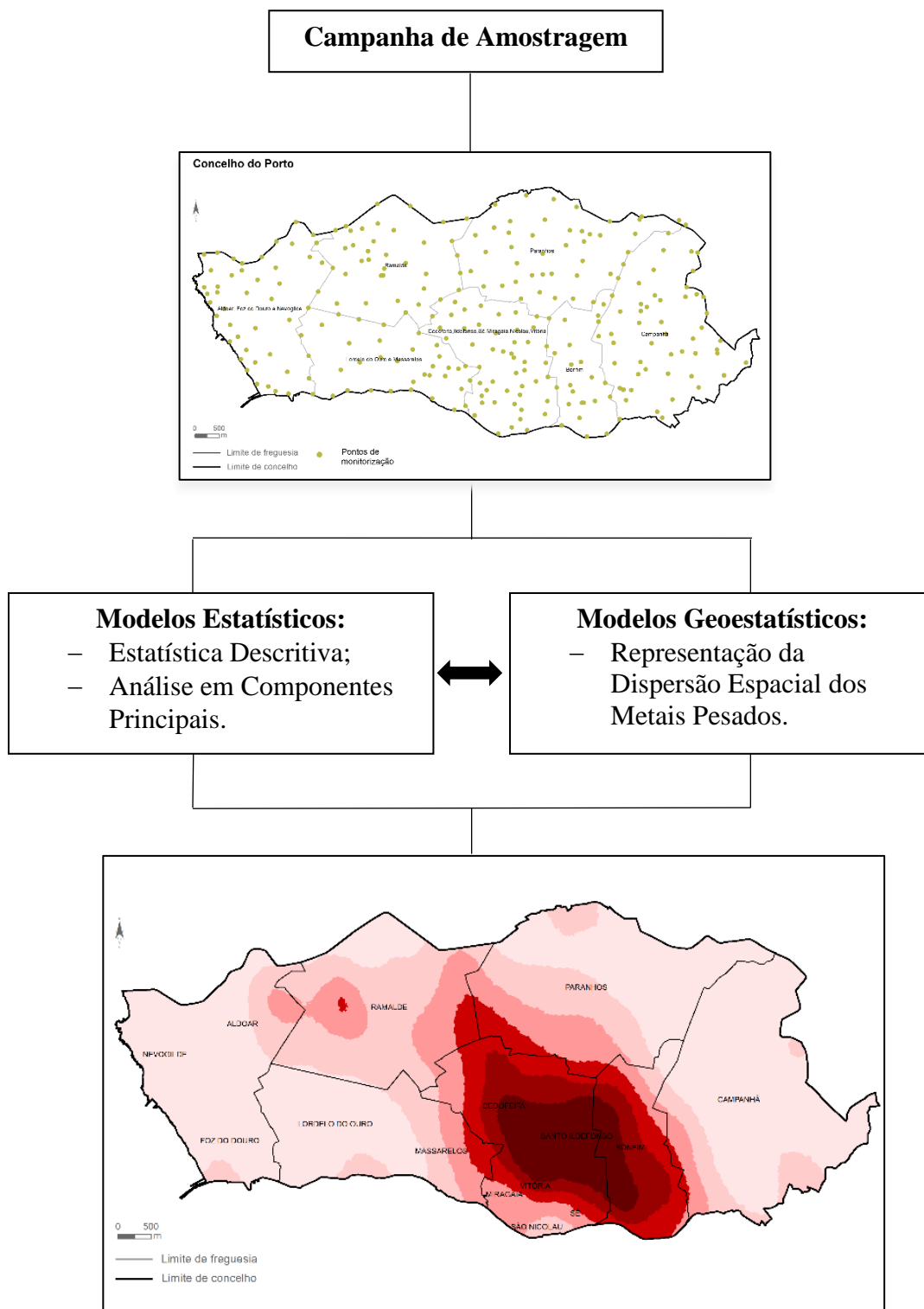


Figura 1 – Esquema metodológico seguido.

1.2. – Organização do trabalho.

A metodologia geral adotada no presente estudo resume-se muito sinteticamente em três fases:

- Numa primeira fase procedeu-se à aquisição dos dados relativos às concentrações de metais pesados no solo;
- Numa segunda fase e para a qual concorre a análise estatística, descrevem-se os dados e aplicam-se as técnicas suscetíveis de reproduzirem e interpretarem parte do comportamento das variáveis em estudo;
- Finalmente, numa última fase, procurou-se a implementação de modelos geoestatísticos capazes de descrever a variabilidade espacial dos elementos químicos em análise (distribuição espacial dos metais pesados na cidade do Porto).

No capítulo 2 procurou-se enquadrar todo presente trabalho, descreve-se não só a cidade do Porto sob diferentes pontos de vista, apresenta-se uma breve caracterização da evolução da indústria na cidade, mas também se apresenta a regulamentação referente às concentrações em metais pesados em solos de áreas urbanas.

O capítulo 3, de revisão bibliográfica, consiste na definição de alguns conceitos relativos à contaminação de solos por metais pesados. Caracterizam-se os elementos químicos em estudo (As, Cu, Mo, Pb, Zn), indicam-se também as possíveis implicações da exposição humana a elevadas concentrações e apresentam-se as principais fontes dos metais pesados analisados.

O capítulo 4 descreve a metodologia utilizada na aquisição de dados, explicita-se todo o processo realizado na campanha de amostragem, os critérios estabelecidos na seleção dos locais de amostragem, os instrumentos utilizados e os respetivos resultados obtidos.

Os capítulos 5 e 6 resultam da aplicação de uma panóplia de modelos matemáticos/estatísticos, sendo feita uma análise exaustiva dos dados recolhidos na campanha de amostragem. No início do capítulo 5 são explanados alguns conceitos estatísticos (breve introdução aos fundamentos estatísticos) os quais, pese embora possam ser considerados triviais, ajudam a concretizar e a enquadrar os propósitos dos tratamentos estatísticos efetuados. Seguidamente são analisados os estatísticos descritivos dos dados aos quais se segue a aplicação do teste de Kolmogorov-Smirnov, com o propósito de avaliar o

ajustamento da lei normal aos registos amostrados. Finalmente submetem-se os dados ao tratamento estatístico multivariado com a aplicação da Análise em Componentes Principais às matrizes multi-elementares que resultam das campanhas de recolha de dados. No capítulo 6 é utilizada a geoestatística, procedendo-se em primeiro lugar à análise da estrutura espacial dos dados (análise variográfica – ajuste de variogramas experimentais a variogramas teóricos) e posteriormente, com base nos variogramas teóricos, a estimação de pontos não amostrados por krigagem. Por fim é apresentada a representação das distribuições espaciais dos elementos estudados.

Na conclusão apresenta-se uma súmula de todo o trabalho realizado e perspetivam-se alguns trabalhos futuros.

CAPITULO 2 – ENQUADRAMENTO

2.1. – Enquadramento da cidade do Porto no presente trabalho.

Situada no Noroeste de Portugal, entre o oceano Atlântico e o rio Douro, o Porto é a segunda maior cidade portuguesa (em importância administrativa), é a capital do distrito do Porto e um dos principais centros económicos e industriais do país. Abrange uma área de aproximadamente 40 km^2 , com uma forma oblonga de 11.7 km no seu maior eixo, de direção Este-Oeste, e 4.9 km na direção Norte-Sul (*vide* Figura 2). Geograficamente, o Porto, encontra-se compreendido entre os paralelos $41^\circ 8' \text{N}$ e $41^\circ 11' \text{N}$ e entre os meridianos $8^\circ 33' \text{W}$ e $8^\circ 41' \text{W}$ Greenwich (Monteiro, 1997). Está delimitado a Oeste pelo oceano Atlântico, a Sul pelo rio Douro, a Norte pelos concelhos de Matosinhos e Maia e a Este pelo concelho de Gondomar.

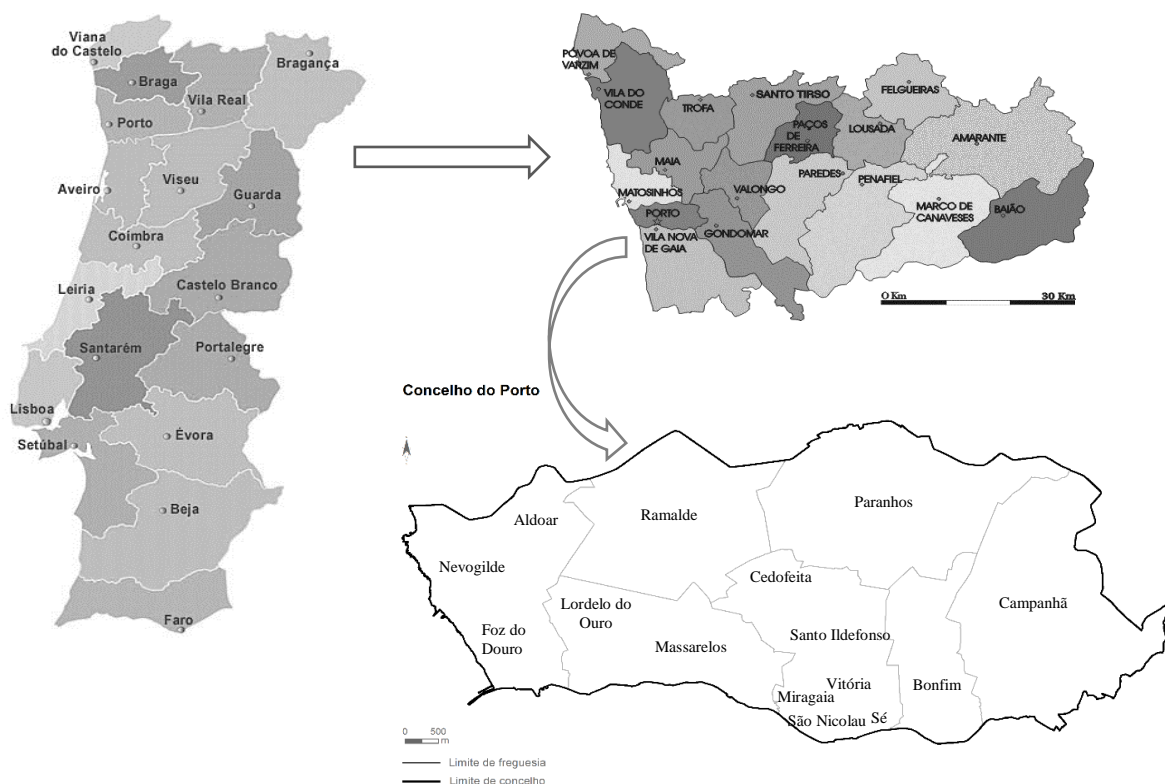


Figura 2 – Enquadramento geográfico do concelho do porto (Fontes: Worldmap; S. Horta; Mapis).

Segundo estimativas da PORDATA, o Porto em 2015, é o 4º município com maior população residente e o 3º em termos de densidade populacional, com aproximadamente 214579 habitantes residentes (valor estimado) e 5317,2 habitantes por km^2 . Faz-se notar que a cidade do Porto, um pouco à semelhança do resto do país, sofreu uma recente reorganização administrativa que envolveu a supressão de algumas freguesias (em rigor agregaram-se freguesias). Este facto implica que por vezes, quer a informação utilizada quer os resultados apresentados dizem respeito à antiga organização administrativa da cidade do Porto (15 freguesias). Sempre que a informação disponível refletia a nova disposição das freguesias da cidade, apresentam-se os resultados considerando já a nova realidade administrativa. Atualmente a cidade encontra-se organizada em quatro freguesias e três uniões de freguesias: Bonfim; Campanhã; Paranhos; Ramalde; União das Freguesias de Aldoar, Foz do Douro e Nevogilde; União das Freguesias de Cedofeita, Santo Ildefonso, Sé, Miragaia, São Nicolau e Vitória e União de Freguesias de Lordelo do Ouro e Massarelos.

Tabela 1 – Distribuição populacional da cidade do Porto em 2011.

	População Residente	Área (Km^2)	Densidade Populacional
Bonfim	24265	3.1	7836.8
Campanhã	32659	8.0	4060.8
Paranhos	44298	7.2	6179.9
Ramalde	38012	5.8	6525.7
União das freguesias de Aldoar, Foz do Douro e Nevogilde	28858	6.3	4604.1
União das freguesias de Cedofeita, Santo Ildefonso, Sé, Miragaia, São Nicolau e Vitória	40440	5.4	7443.0
União das freguesias de Lordelo do Ouro e Massarelos	29059	5.6	5201.3
Total:	237591	41.4	5738.9

(Fonte:DGT: CAOP 2015 – dados censos 2011)

Na Tabela 1 é possível verificar que a freguesia de Bonfim e a União de Freguesias de Cedofeita, Santo Ildefonso, Sé, Miragaia, São Nicolau e Vitória são as mais densamente populosas, sendo a freguesia de Bonfim a que apresenta a maior densidade populacional. A freguesia de Paranhos é a freguesia com maior número de habitantes residentes no Porto, é também a segunda maior freguesia em termos de área e constitui a grande área residencial do Porto. A Figura 3 apresenta distribuição da densidade populacional na antiga organização administrativa do Porto.

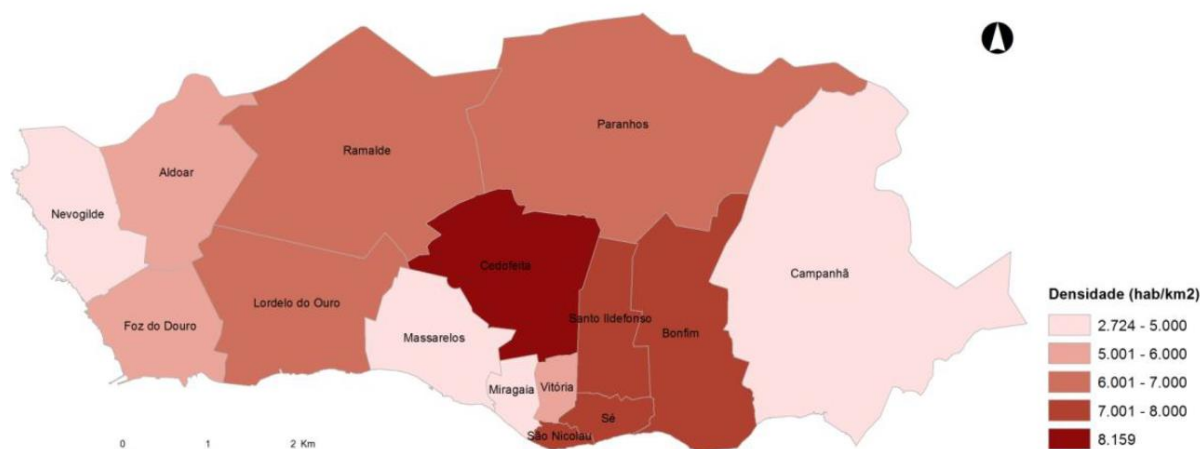


Figura 3 – Densidade populacional nas freguesias do Porto (Fonte: CMP, 2015).

O Porto é a capital de uma das duas grandes áreas metropolitanas portuguesas, a Área Metropolitana do Porto (AMP) que, segundo dados de 2014 do Instituto Nacional de Estatística (INE), presenciou nos últimos 50 anos, um aumento de 53,7% da sua população. O que representa uma taxa de crescimento 2,5 vezes superior à do Continente no mesmo período (21,2%). A área económico-industrial do Porto conta com dezassete municípios e é, na verdade, um dos dois grandes motores socioeconómicos do país. Apesar disto, tal como em todo o país, a cidade do Porto, nas últimas décadas, tem vindo a perder população residente. Segundo estimativas da PORDATA, a cidade do Porto perdeu aproximadamente 9,7% da sua população residente nos últimos 5 anos. O saldo migratório e o saldo natural, ambos negativos, estão na base deste decréscimo da população.

A Figura 4 apresenta a evolução da população residente na antiga organização administrativa da cidade do Porto, a sua análise comprova o fenómeno de “êxodo” da cidade. Verifica-se que desde 2001 até 2011, com exceção das freguesias de Ramalde e Lordelo do Ouro, todas as outras freguesias têm taxas de variação negativas. Este efeito é mais notório no centro mais antigo da cidade (o velho casco urbano constituído em parte pelas freguesias de São Nicolau, Sé, Vitória e Miragaia) onde a perda de população residente chegou aos 35%.

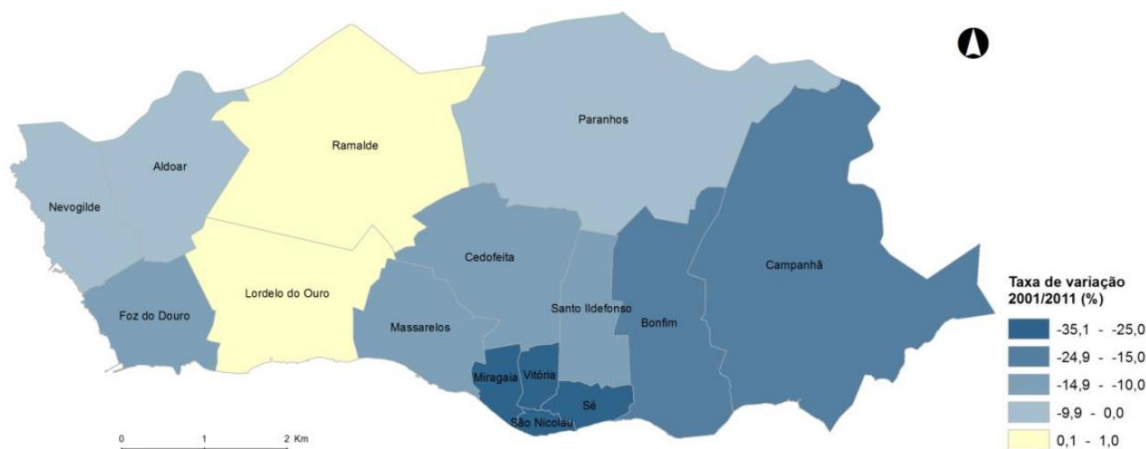


Figura 4 – Evolução da população residente nas freguesias do Porto. (Fonte: CMP, 2015).

A cidade do Porto situa-se, sob o ponto de vista geológico, no limite entre a Zona Centro - Ibérica (ZCI) e a Zona Ossa Morena (ZOM). Na cidade a formação litológica principal é de origem ígnea, maioritariamente constituída por rochas graníticas (comummente denominado granito do Porto). As restantes formações litológicas encontradas na cidade (sedimentares e metamórficas), têm muito menos expressividade.

Geologia do concelho do Porto

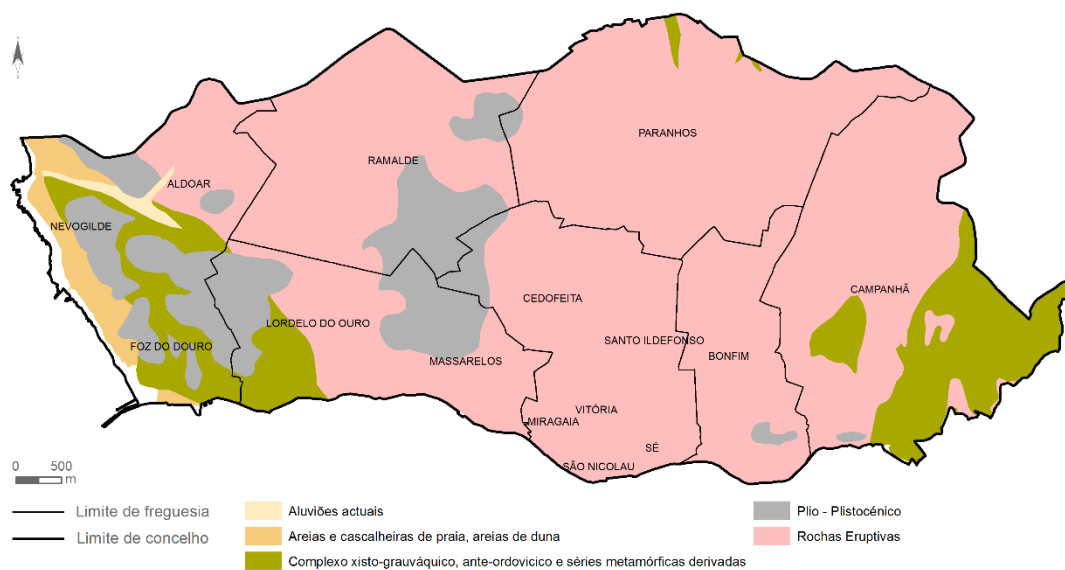


Figura 5 – Geologia do concelho do Porto² (Fonte: MAPIS).

² Todas as bases de dados utilizadas, na criação deste mapa, foram cedidas por projetos de investigação prévios.

O conjunto de rochas sedimentares é essencialmente constituído por rochas detríticas, compostas por material herdado e resultante da erosão das rochas ígneas e metamórficas mais antigas. As rochas metamórficas surgem na cidade distribuídas em dois conjuntos distintos, um na zona oriental que apresenta um baixo grau de metamorfismo e outro na orla litoral cujo grau de metamorfismo é elevado (Noronha, 2005). A Figura 5 permite individualizar as diferentes formações geológicas existentes na cidade, sendo possível identificar, destacado a rosa, o conjunto de rochas ígneas, a verde o conjunto de rochas metamórficas e o conjunto de rochas sedimentares matizado pelas restantes cores.

Uma outra perspetiva, se considerarmos os critérios definidos pela Globalization and World Cities Research Network (GaWC) (esta rede, criada pelo departamento de Geografia da Universidade de Loughborough no Reino Unido, tem como propósito a investigação das relações externas entre as cidades do mundo, medindo a capacidade das cidades se integrarem na rede de cidades mundiais), permitiria classificar as cidades de Londres e Nova Iorque, que se distinguem claramente em todas as análises, como *Alpha ++* (classificação máxima). A GaWC atribui, em 2012, a classificação de *Gamma –* (classificação mais baixa) à cidade do Porto, indicando que esta faz a ligação entre as pequenas economias regionais e a economia mundial. A cidade de Lisboa está classificada como *Beta +*, visto ser a cidade essencial na ligação de Portugal à economia mundial. Esta classificação não abrange todas as cidades do mundo, apenas se refere às cidades ditas mundiais ou globais³.

2.2. – Caraterização histórica da evolução industrial na cidade do Porto.

No âmbito desta dissertação e uma vez que a temática em estudo assim o sugeria, procurou-se uma breve caraterização, desde da segunda metade do século XIX até aos nossos dias, da evolução industrial da cidade do Porto. Esta caracterização considerou a evolução da localização espacial dos principais polos industriais da cidade que foram ocorrendo ao longo

³ Também conhecidas como metrópoles mundiais, as cidades globais são aquelas que possuem influência em nível mundial. Portanto, as cidades globais possuem influência nos centros urbanos do próprio país e também em regiões de outros países do mesmo e de outros continentes.

dos anos. Esta análise teve como objetivo identificar as zonas da cidade que eventualmente tenham “arrastado”, do passado, passivos ambientais devido à localização de indústrias poluentes.

É na primeira metade do século XIX (a informação até 1845 é muito limitada) que se estima o início de uma revolução industrial no Porto. Esta revolução ter-se-á iniciado no final da década de trinta, tendo a indústria têxtil algodoeira (indústria de ponta à época) como principal protagonista do desenvolvimento industrial na cidade. Esta indústria é a mais significativa neste período, constituída maioritariamente por mulheres e marcadamente suburbana, inclui a tecelagem, a estamparia, a tinturaria e a fiação a vapor. Entre 1845 e 1852 verifica-se um aumento significativo dos estabelecimentos industriais a par do aumento do número de operários no Porto. Este aumento, que é coincidente com o aumento da própria indústria têxtil, atribui um total 47% de todos os estabelecimentos da cidade e é responsável pelo emprego de 67% dos operários do Porto. Geograficamente a localização da indústria, passa por um forte contraste entre as freguesias centrais da Sé, Vitória e São Nicolau (na altura com um índice de ocupação industrial mais elevado) e as outras restantes freguesias então periféricas. Em 1845 a freguesia com maior número de estabelecimentos industriais é a freguesia da Vitória, no entanto a freguesia do Bonfim, já na altura com o maior número de operários, passa a ser, a partir de 1852, a freguesia com mais estabelecimentos. É por volta desta altura que começam a surgir focos de concentração industrial em Cedofeita, Massarelos e Lordelo, iniciando-se a descentralização da indústria (Magalhães, 1988).

A difusão pelas freguesias centrais da cidade é um dos aspetos marcantes da indústria portuense na segunda metade do século XIX. Assistiu-se a um processo de periferização da indústria com o abandono de algumas freguesias centrais como Sé, Miragaia e São Nicolau (Cordeiro, 1996).

Algumas décadas antes, fins do século XIX inícios do século XX, inicia-se um novo crescimento industrial, sustentado em taxas de crescimento entre 2.5% e 2.8% ao ano e que trazem à cidade um novo período de expansão, relativamente vigoroso e prolongado, de desenvolvimento económico-industrial (Reis, 1987).

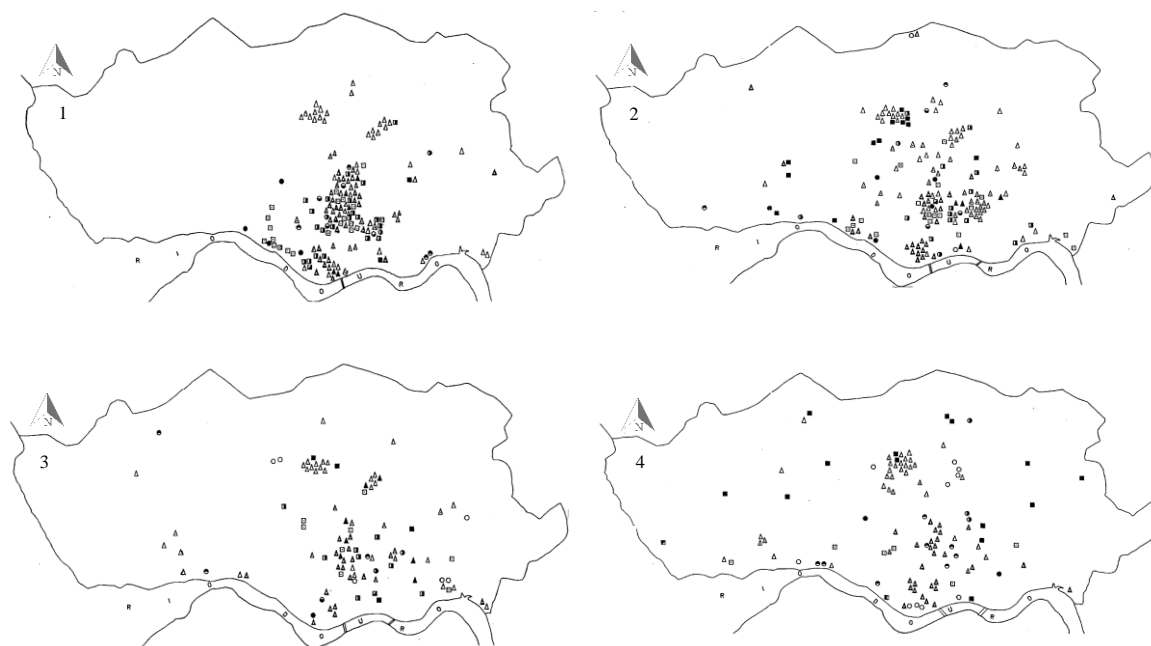
Embora o crescimento seja notório, este período de desenvolvimento da indústria encontra-se condicionado, maioritariamente, por dois fatores, a falta de capital e de energia. A aparente falta de interesse por parte das entidades de crédito (com as óbvias implicações diretas na

criação de novas e maiores fábricas), aliada à dificuldade induzida pelas elevadas taxas de juro tem como consequência a reduzida dimensão dos estabelecimentos industriais com estruturas organizativas predominantemente familiares. Apesar de entre 1881 e 1890 se ter verificado um aumento de, aproximadamente, 13% na utilização de energia, a energia a vapor utilizada, neste período, por toda a indústria portuense seria semelhante ao consumo de qualquer uma ou duas grandes fábricas, de uma qualquer cidade europeia industrializada. Paralelamente a mecanização da indústria também se processou lentamente, mesmo nas indústrias mais relevantes como a algodoeira e metalúrgica, a evolução é lenta e desfasada das últimas novidades tecnológicas da época. É no final do século que se estabelece um outro setor industrial na cidade agora protagonizado pela indústria da moagem.

Entre 1878 e 1900, o Porto sofre um forte crescimento populacional, aumento de cerca de 63% da população residente, que marca em definitivo o seu desenvolvimento urbanístico. Com menos influência na estrutura da urbe, a indústria mantém as características dos anos anteriores, sendo essencialmente constituída por pequenas unidades que em grande parte se instalavam nas residências dos próprios proprietários. Mesmo nas freguesias mais marcadas pela indústria, Bonfim, Paranhos e Santo Ildefonso, existem poucas grandes unidades industriais e uma enormidade de pequenas fábricas e oficinas. Na freguesia do Bonfim existia uma preferência pela indústria têxtil, enquanto, Paranhos, devido ao matadouro público lá localizado, atraía maioritariamente, unidades cujo propósito era o aproveitamento dos despojos animais.

Algumas das representações pictóricas existentes sobre a distribuição espacial dos estabelecimentos industriais existentes à época (*vide* Figura 6, num texto de Cordeiro, Cordeiro, 1996), assinalam uma multiplicidade de diferentes tipos de estabelecimento, onde é possível identificar as indústrias de moagem, têxteis e curtumes, gráficas, químicas, metalúrgicas, de derivados de petróleo, etc.

É possível identificar não só uma certa “*clusterização*” de estabelecimentos por setor industrial, mas também, ao mesmo tempo, uma tendência para que estabelecimentos pertencentes ao mesmo tipo de atividade ocupem determinados locais da cidade. Ilustrativo do que acima se refere são exemplos os estabelecimentos da indústria química, que se agrupam na zona de transição entre as freguesias de Cedofeita e Paranhos.



Legenda: 1 - 1857 a 1869; 2 - 1870 a 1879; 3 - 1880 a 1889; 4 - 1890 a 1899.

Figura 6 – Evolução da distribuição espacial dos estabelecimentos industriais, que requereram alvará, entre 1857 e 1899 (adaptado de Cordeiro, 1996).

Da análise da Figura 6, Cordeiro conclui que não se verificam alterações significativas dos padrões de localização industrial, para além da expansão natural para outras zonas urbanas da cidade (Ramalde, Lordelo e Foz do Douro). Simultaneamente e em sentido contrário, regista uma diminuição da procura pelas freguesias centrais, particularmente Miragaia e São Nicolau, que vem assim diminuir o peso do setor industrial na ocupação do solo.

Não deixa de ser, no entanto, curioso que, constituindo a acessibilidade aos meios de transporte um fator decisivo de atratividade na implementação e localização das indústrias, a construção, em 1875, da nova estação de Campanhã, não tenha desempenhado esse papel enquanto motor de crescimento de um novo polo de desenvolvimento industrial da cidade. Efetivamente foi necessário esperar pelas primeiras décadas do século XX para que, então sim, a estação ferroviária de Campanhã passe a ter relevância na atração de indústrias nas suas proximidades. É também por esta altura que surge, em Ramalde, a primeira verdadeira zona industrial do Porto, marcada pela sucessiva implantação de indústrias, com acessos diretos ao porto de Leixões (Cordeiro, 1996).

O início do século XX é um período de intensa atividade urbanística no Porto. A abertura de artérias na zona central da cidade permitiu não só sediar novos estabelecimentos do setor terciário, que se começava então a desenvolver, mas também acomodar o maior fluxo de mercadorias e pessoas que se faziam sentir (Figura 7).

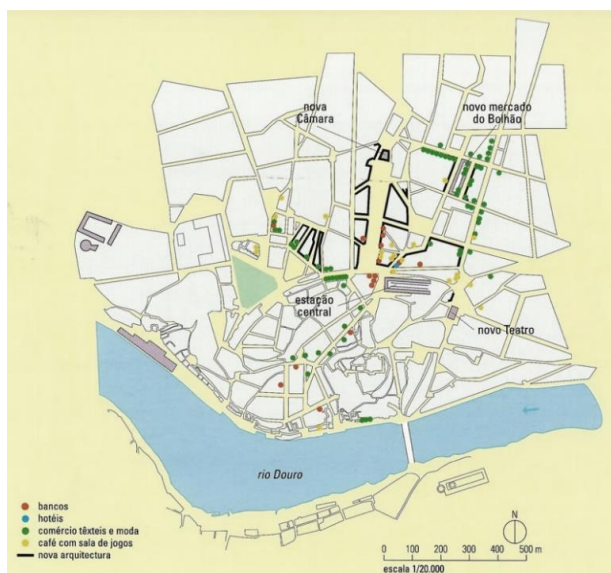


Figura 7 – Planta do novo centro cívico – 1926 (Fonte: Centro Histórico do Porto – Património Mundial).

Uma das características mais marcantes do século XX é a crescente abertura ao comércio internacional. As importações e transferência de conhecimento tecnológico fomentaram o processo de industrialização não só no Porto, mas por todo o país (Afonso, 2004). Assim, zonas com bons acessos, nomeadamente ao porto de Leixões e à via ferroviária, tornaram-se ainda mais atrativas para a indústria.

A Figura 8 apresenta como em 1973 estavam dispostas as áreas industriais construídas (preenchidas a preto) e os limites das zonas industriais (preenchidas a cinzento), segundo o plano diretor de urbanização.



Figura 8 –Áreas industriais e espaços industriais construídos (adaptado de Fernandes, 1998).

No final do século o Porto assiste a uma desindustrialização do seu núcleo central (velho casco urbano), mais acentuada do lado ocidental, com uma sucessiva terciarização da indústria. A indústria do século XIX foi a mais afetada por este processo de desindustrialização, muitas das grandes metalúrgicas têxteis e outras localizadas em Massarelos, Lordelo, Bonfim e Campanhã desapareceram. As novas unidades industriais eram agora construídas para além dos limites da cidade, criando uma relação negativa entre o número de unidades instaladas e extintas no Porto. O processo de terciarização alastra-se por todo o Porto tomando conta dos antigos edifícios industriais e criando novos centros comerciais (Fernandes, 1998).

Atualmente as unidades industriais ou comerciais da cidade encontram-se confinadas na zona industrial de Ramalde, no limite Norte de Paranhos, junto a estação ferroviária de Campanhã e, numa pequena área da freguesia de Massarelos, como é possível observar na Figura 9.

É possível identificar quatro grandes manchas verdes (realça-se que num passado recente a cidade do Porto apresentava uma imensidão de pequenas áreas verdes correspondentes a uma profusão de pequenos quintais particulares que conferiam à cidade uma singular característica) onde se destacam a Noroeste o grande parque Ocidental da cidade, ligeiramente a Sul deste parque uma outra mancha verde correspondente aos jardins de Serralves e parque da Pasteleira, a Sudeste uma outra mancha verde composta pelos jardins

da Empresa municipal das Águas do Porto e pelo cemitério de Prado Repouso e uma quarta área verde que diz respeito ao parque Oriental da cidade.

Ocupação do solo no concelho do Porto

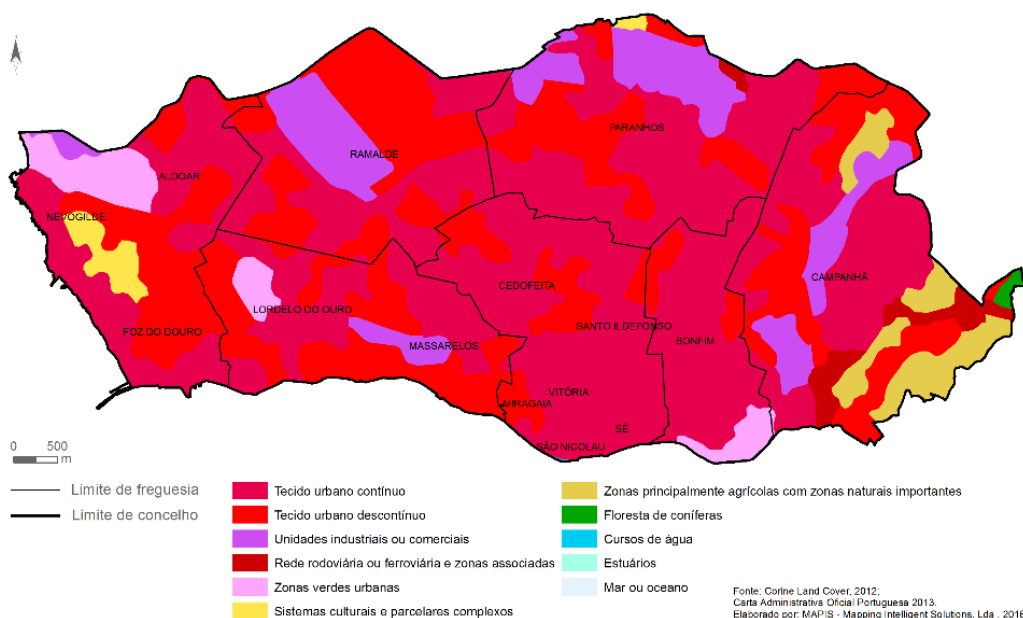


Figura 9 – Ocupação atual do solo no concelho do Porto⁴ (Fonte: MAPIS).

2.3. – Enquadramento legal.

Em Portugal, existe legislação que se refere ao domínio do solo, no entanto está direcionada para alguns setores como o dos resíduos, o das lamas de depuração, o da dragagem de sedimentos, entre outros desenvolvidos com o propósito de certificar que o desenvolvimento socioeconómico das regiões é equilibrado. Esta visão parcelar não assegura a proteção integral do solo, implicando que no âmbito dos solos contaminados, a legislação portuguesa seja deficitária (Ribeiro, 2013).

A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) recomenda o uso da Norma de Ontário como critério de referência para definir a qualidade do solo em Portugal, ou a adoção de outra norma com um nível de exigência igual ou superior. Há que salientar que ao utilizar uma

⁴ Todas as bases de dados utilizadas, na criação deste mapa, foram cedidas por projetos de investigação prévios.

norma internacional não se tem em consideração as especificidades geológicas, climáticas, topográficas, hidrogeológicas da região em estudo, uma vez que, tais normas são estabelecidas para realidades e especificidades diferentes.

Este trabalho adota a legislação holandesa como critério de referência. A Holanda foi o primeiro país europeu a desenvolver políticas direcionadas para o problema dos solos contaminados, tendo as suas normas de reabilitação influenciado vários países europeus, como é o caso de Portugal. Desde 1980, quando foram desenvolvidas as primeiras abordagens políticas, que esta legislação tem vindo a sofrer alterações a fim de a tornar mais eficiente. (Ribeiro, 2013). Atualmente é uma legislação exigente e conservadora, fazendo uso de dois valores calculados com base em estudos de risco, o *target value*⁵ e o *intervention value*. O *target value* é uma referência de qualidade ambiental, ou seja, indica que os locais que apresentam solos com valores abaixo deste são considerados como não contaminados, podendo ser utilizados para qualquer fim. Os trabalhos de remediação de solos contaminados devem também alcançar este valor, garantindo que o solo recupera as suas propriedades funcionais. O *intervention value* indica o momento em o solo perde, ou está em risco de perder, as suas propriedades funcionais. É um valor representativo do nível de contaminação acima do qual se considera que a contaminação é severa, tendo implicações em seres humanos, plantas e animais (Soil Remediation Circular, 2013).

Tabela 2 – *Target* e *intervention values* para os elementos.

	<i>Target Value</i> * (mg/kg)	<i>Intervention Value</i> ** (mg/kg)
As	29	76
Cu	36	190
Mo	3	190
Pb	85	530
Zn	140	720

(Fonte: * Carlon, 2007; ** Soil Remediation Circular 2013)

Na Tabela 2 apresentam-se os *target* e *intervention values* para cinco dos onze elementos analisados neste trabalho, visto que são os mais relevantes (leia-se perigosos) no contexto da contaminação ambiental e é sobre eles que, ao longo deste trabalho, recairá maior atenção.

⁵ Embora se tenha, ao longo deste trabalho, privilegiado os termos em português, decidiu-se manter a designação de valor alvo – “*target value*” e valor de intervenção – “*intervention value*” por ser esta a designação consagrada e habitual em trabalhos científicos.

CAPÍTULO 3 – CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS.

3.1. – Poluição dos solos por metais pesados.

Quando uma substância ocorre numa determinada localização ou organismo, com uma concentração acima do *target value*, diz-se que o ambiente ou o corpo foi “contaminado” pela substância. O termo poluição é geralmente considerado uma extensão do processo anteriormente descrito e implica que ocorreram, ou poderão ocorrer, danos no ambiente causados pela contaminação. A poluição está geralmente associada com a atividade humana, por exemplo, a deposição dos resíduos resultantes da extração e processamento de matérias-primas minerais ou a que decorre do excessivo consumo humano de produtos descartáveis (Rieuwerts, 2015). A contaminação por metais pesados refere-se à excessiva deposição de metais pesados tóxicos causada por atividades humanas (Su, 2014).

O solo retém muitos poluentes, mantendo-os temporária ou permanentemente. A libertação (por dinâmicas de transporte) dos poluentes que se encontram nos solos, para o ar ou para a água, ou mesmo a sua permanência nestes meios, depende de alguns fatores tais como a forma físico-química em que se encontram. Em alguns casos os poluentes chegam ao solo sob a forma de partículas, partículas essas que à superfície do solo estão sujeitas à ação transportadora do vento e da água. Em contrapartida se estas partículas, por ação da gravidade, por ação da percolação de água ou mesmo devido a fenómenos de deposição, se alojarem num nível inferior do subsolo, estarão mais protegidas, sendo a sua mobilidade muito mais difícil. No caso das partículas serem de natureza orgânica, sofrerão um processo de biodegradação pelos organismos presentes no solo. O destino das partículas poluentes depende em grande parte da sua solubilidade, realçando-se que os poluentes inorgânicos insolúveis, poderão permanecer indefinidamente na matriz do solo.

3.2. – Caracterização dos metais pesados em estudo.

Os metais pesados são elementos químicos caracterizados pelos valores elevados de número atómico, massa atómica e massa específica. Exibem propriedades metálicas tais como a

maleabilidade, ductilidade, condutividade térmica e elétrica (Chibuike, 2014). Estes metais podem ocorrer naturalmente na Natureza e são indispensáveis para a sobrevivência de animais e plantas. Apesar disto, podem ser elementos com elevada toxicidade, causadores de graves impactos mesmo em baixas concentrações (Monteiro, 1997). Assumindo que as densidades elevadas e a toxicidade estão correlacionadas, alguns metalóides tais como o Arsénio e o Chumbo podem ser incluídos na categoria dos metais pesados (Tchounwou, 2014). Estes elementos, Arsénio e Chumbo, apresentam algumas das características típicas dos metais, são muito tóxicos e quase não têm qualquer efeito benéfico para animais e plantas (Chibuike, 2014). Os metais existem no solo no estado nativo ou em combinação com outros componentes. Considera-se que o crescimento exponencial das zonas urbanas, industriais e agrícolas, pode ser uma das maiores causas do aumento da contaminação dos solos por metais pesados. Esta contaminação pode provir de várias fontes, no entanto, é comumente aceite que estas fontes são maioritariamente, antropogénicas (Tchounwou, 2014).

A Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), em conjunto com a Environmental Protection Agency (EPA), publica de dois em dois anos a Lista Prioritária das Substâncias Perigosas. A Organização Mundial da Saúde (OMS) adota esta lista, que é elaborada por meio da determinação dos potenciais riscos para a saúde humana, em concordância com a toxicidade da substância e o potencial de exposição humana. Salienta-se que esta lista não enumera as substâncias por ordem de toxicidades, é sim relativa à prioridade de substâncias baseada na combinação da sua frequência, toxicidade e potencial de exposição humana (Ribeiro, 2014). A Tabela 3 contém a posição dos elementos químicos estudados.

Tabela 3 – Posição dos elementos, em estudo, na Lista Prioritária das Substâncias Perigosas.

Posição 2015	Elemento	Posição 2013
1º	Arsénio (As)	1º
2º	Chumbo (Pb)	2º
75º	Zinco (Zn)	75º
118º	Cobre (Cu)	125º
327º	Molibdénio (Mo)	326º

(Adaptado de ATSDR 2013, 2015).

Através da análise da Tabela 3 verifica-se que o As e Pb assumem as primeiras posições de uma lista que organiza 785 substâncias, demonstrando assim a grande necessidade de as

conhecer e controlar. Observa-se que o Cu subiu sete posições de 2013 para 2015, tornando-se “mais prioritário” do que em anos passados, tal como o Mo que sobe uma posição.

3.2.1. – Arsénio.

O Arsénio (As) é um componente natural da crosta da Terra e está amplamente distribuído no ambiente, no ar, água e solo. Quimicamente o As é classificado com um metaloide, tendo propriedades de metal e não-metal. Tem número atómico 33, massa atómica 74,9216 g/mol e pertence ao grupo 15 da tabela periódica, no seu estado elementar apresenta cor cinzenta e brilho metálico (Ribeiro, 2014). Em quantidades muito pequenas o As aparenta ser essencial para animais e plantas, contudo este elemento é conhecido pelos seus efeitos nocivos no ambiente (Alloway, 2013).

Apesar do As poder ocorrer naturalmente no ambiente, raramente se encontra no seu estado elementar. É comum encontrar-se combinado com elementos como o oxigénio, cloro e enxofre. As combinações destes elementos com o As são denominadas compostos de As inorgânico. Combinado com carbono e hidrogénio origina As orgânico. Estes compostos ocorrem na natureza com diferentes estados de valência, +5, +3, 0 e -3, sabendo-se que os compostos inorgânicos são mais tóxicos que os compostos orgânicos. A maior parte dos compostos de As, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, são granulados brancos ou incolores que não evaporam, sem cheiro ou sabor particular pelo que é difícil detetar a sua presença no ar, água ou alimentos. (ATSDR, 2007).

O As faz parte da composição de diversas rochas, pelo que aparece naturalmente no solo como consequência da erosão das rochas-mãe. Assim as maiores concentrações naturais podem ser encontradas em rochas sedimentares argilosas e em zonas mineralizadas com sulfuretos (Environment Agency, 2009a). O As não é destruído no ambiente, apenas muda de forma reagindo com outras moléculas presentes no meio, agregando ou separando-se de partículas.

O As é utilizado no fabrico de baterias, semicondutores, LEDs (*Light-Emitting Diode*), vidro, pigmentos, papel e ainda como um conservante de madeira (WHO, 2016). Arsénio de elevado grau de pureza é utilizado em sistemas de telecomunicações, células solares e em investigação espacial.

As atividades de fundição e a queima de combustíveis fósseis são dois exemplos de operações antropogénicas que libertam partículas de As para a atmosfera, já o abuso de pesticidas, fertilizantes e as explorações mineiras são apontados como os principais causadores da contaminação dos solos. Os solos contaminados com As são considerados como as principais fontes de contaminação na cadeia alimentar e nas reservas de água (Ribeiro, 2014).

A International Agency for Research on Cancer (IARC) classificou o As e os seus compostos como carcinogénicos para os humanos. Os sintomas imediatos da exposição aguda ao As incluem vômitos, dores abdominais e diarreia e em casos extremos morte.

As consequências da exposição a altas concentrações de As durante grandes períodos de tempo são normalmente observadas na pele; feridas, mudanças de pigmentação e endurecimento da pele na palma das mãos e pés. Estes sintomas podem ser precursores de cancro na pele. Além disto pode causar também cancro nos pulmões e bexiga.

Num interessante trabalho, Lado (Lado *et al.*, 2008) ilustra, para o caso do As, um mapa da distribuição espacial da concentração deste metal pesado na Europa. Faz-se notar que a escala utilizada neste trabalho (escala global) pode não refletir a fenomenologia apenas detetável a escalas locais.

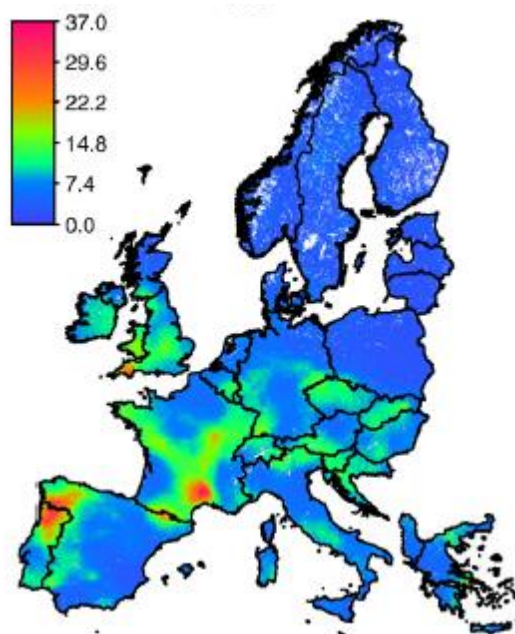


Figura 10 - Mapa Europeu, obtida por krigagem, da concentração do As à superfície do solo (adaptado Lado, 2008).

3.2.2. – Chumbo.

O Chumbo (Pb) é um metal de cor cinzenta pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, com o número atómico 82 e massa atómica 207,2 g/mol. Na presença do ar, este metal oxida adquirindo uma cor azul esverdeada. Tem um ponto de fusão relativamente baixo de 327,5 °C e um ponto de ebulição de aproximadamente 1740 °C, é muito resistente à corrosão e é um mau condutor de eletricidade (Amaral, 2013).

Este elemento ocorre naturalmente na crosta terrestre, contudo raramente é encontrado no seu estado elementar. Normalmente encontra-se combinado com dois ou mais elementos formando compostos de Pb (ATSDR, 2007). A crosta continental contém, em média cerca de 14,8 mg/kg, no caso dos solos soltos não contaminados foi estimado, por vários estudos, que a concentração natural é em média de 17 mg/kg. Tendencialmente as rochas ígneas ácidas e sedimentos argilosos contêm concentrações acima da média e as rochas ultramáficas e calcários sedimentares concentrações mais baixas (Alloway, 2013).

O Pb está entre os elementos mais utilizados pelo Homem ao longo do tempo, tendo este uso intensivo conduzido a um extraordinário aumento da sua concentração no ar, solo, água e seres vivos (Monteiro, 1997). Devido a este aumento, associado à elevada toxicidade deste metal, tem havido, em anos recentes, um decréscimo da sua utilização. Um dos maiores contribuintes para o aumento da concentração do Pb no solo foi, no passado, o recurso a gasolina aditivada com Pb (ATSDR, 2007). Por volta do ano 2000, a união europeia banizou o uso de aditivos de chumbo, resultando esta medida numa diminuição das emissões de Pb. Contudo sabendo que o Pb e os seus compostos tendem a acumular-se no solo por largos períodos de tempo (o Pb é dos elementos químicos com maiores tempos de residência nos solos, entre 150 a 500 anos) é expectável que os solos ainda hoje se encontrem com elevados níveis de contaminação.

O fabrico de Pb e ligas de Pb, atividades mineiras, combustão de carvão, petróleo ou resíduos, a produção de pigmentos, vidro, baterias e fertilizantes, são outras das possíveis fontes de Pb (Ribeiro, 2014). Algumas atividades humanas, de que se destacam por exemplo as sucatas e a deposição de outros materiais, são responsáveis pela criação de potenciais fontes de contaminação por chumbo. Em termos de fontes naturais, vulcões e incêndios florestais são responsáveis pela parte natural das emissões para a atmosfera deste metal (Amaral, 2013).

Tanto quanto se sabe, o Pb não é nem essencial nem benéfico para qualquer organismo vivo e tanto o Pb como os seus compostos são muito tóxicos para os seres humanos (Alloway, 2013). A IARC classifica os compostos de Pb como possivelmente carcinogénicos para os humanos. A exposição da população ao Pb é maioritariamente feita através de alimentos, tabaco e contaminações do solo. O sistema nervoso é o mais afetado pelo excesso de Pb, tanto em adultos como crianças, podendo causar também fraqueza nas articulações, aumentos da pressão sanguínea, anemia e em doses muito elevadas, graves danos no cérebro e rins, originando a morte.

Na continuidade dos trabalhos de Lado (Lado *et al.*, 2008), apresenta-se o Mapa da Europa relativo às concentrações de Pb.

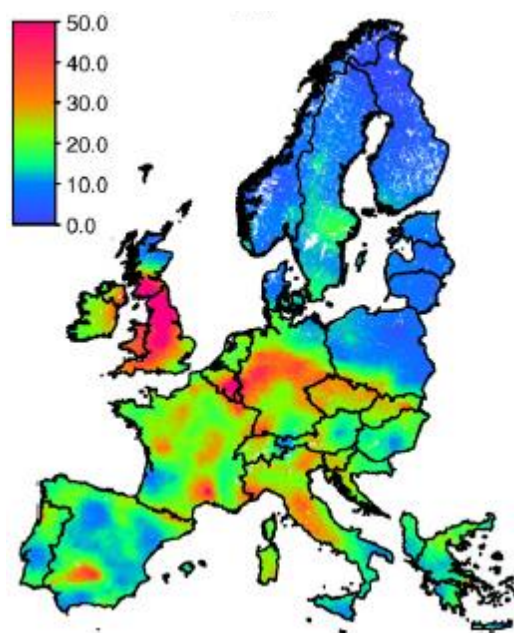


Figura 11 - Mapa Europeu, obtida por krigagem, da concentração do Pb à superfície do solo (adaptado de Lado, 2008).

3.2.3. – Cobre.

O Cobre (Cu) é um metal avermelhado que ocorre naturalmente em rochas, em solos, na água e no ar. É o 26º elemento mais abundante na litosfera e a crosta terrestre tem em média uma concentração de 60 mg/kg. Na tabela periódica é o primeiro elemento do grupo 11, com número atómico 29 e massa atómica 63 g/mol. Tem densidade 8,93 g/cm³, apresenta um

comportamento dúctil e maleável, sendo um bom condutor elétrico. O cobre é um elemento que, em baixas quantidades, é essencial para todos os organismos vivos (ATSDR, 2004).

O Cu é um dos poucos metais que pode ocorrer na natureza no seu estado nativo. A abundância de Cu nas rochas é bastante variável, enquanto que as rochas basálticas a concentração média é da ordem dos 90mg/kg, nas rochas graníticas essa concentração pode atingir valores médios de 15 mg/kg. As rochas sedimentares, formadas pela erosão das rochas ígneas, refletem as concentrações das rochas-mãe.

Com exceção da agricultura, a deposição atmosférica é a maior responsável pela introdução de Cu nos solos. A emissão para o ar e consequente deposição de Cu no solo, resulta de processos naturais e antropogénicos, sendo os vulcões e as poeiras transportadas pelo vento, os maiores contribuintes naturais. O setor industrial constitui uma das maiores fontes antropogénicas para o aumento da concentração de Cu (Alloway, 2013). Uma importante fonte de partículas de Cu resulta do desgaste dos travões automóveis durante a sua vida útil. Hulskotte estimou em 2007, que as emissões de Cu na Europa, derivadas do desgaste dos travões, poderiam equivaler a cerca de 2,4 quilotoneladas por ano. Os dados oficiais europeus, para o mesmo período e não incluindo este fenómeno, referem que as restantes fontes emissoras totalizam cerca de 2,6 quilotoneladas por ano, ou seja, Hulskotte estima que do desgaste dos travões automóveis resultam quase tantas quilotoneladas como as resultantes de todas as outras fontes (Hulskotte, 2007). A combustão de combustíveis fósseis, a produção de ligas metálicas e ligas não ferrosas, incineração de resíduos e sucatas são exemplos de outras fontes antropogénicas.

Uma vez no ambiente o Cu não se decompõe, é fortemente adsorvido pelas partículas do solo e por conseguinte, tem pouca mobilidade. Em resultado desta mobilidade limitada o cobre tende a acumular-se no solo (Amaral, 2013). Existem ainda evidências de alguns compostos de cobre solúveis na água e que por via deste fenómeno podem atingir e contaminar aquíferos subterrâneos (ATSDR, 2004).

A ingestão de água contaminada com Cu pode causar vômitos, náusea e dores abdominais. A exposição a concentrações extremamente elevadas pode causar danos no fígado, nos rins e até morte. Ainda na sequência dos trabalhos já anteriormente referidos, apresenta-se o Mapa das concentrações do cobre na Europa.

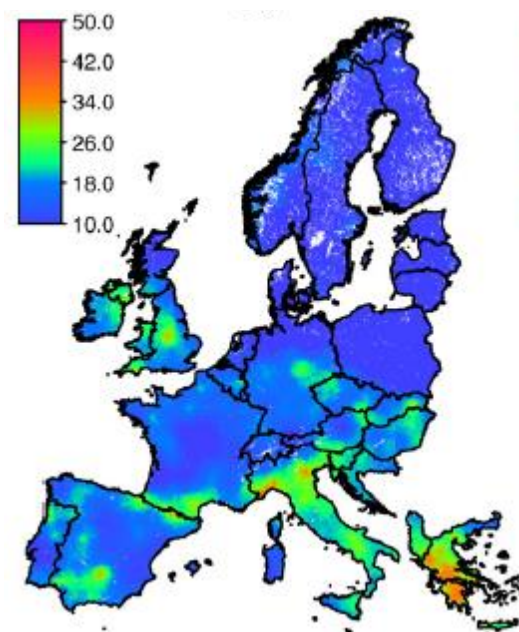


Figura 12 - Mapa Europeu, obtida por krigagem, da concentração do Cu à superfície do solo (adaptado Lado, 2008).

3.2.4. – Molibdénio.

O Molibdénio (Mo) é um metal pesado que pertence ao sexto grupo da tabela periódica, tem número atómico 42 e massa atómica 95,9 g/mol. Apresenta uma cor prateada brilhante, com um ponto de fusão de aproximadamente 2623 °C, e um ponto de ebulição de 4639 °C. Os seus estados de valência variam entre -2 a 6 (*in* IMOA⁶). É o 54º elemento mais abundante na Terra e a sua concentração na crosta é, em média, de 1,1 a 1,2 mg/kg. Na maioria das rochas e solos o Mo surge com concentrações relativamente baixas (1,0 a 2,3 mg/kg), sendo que nos solos que resultam da meteorização de xistos negros é possível encontrar concentrações um pouco mais elevadas (<300 mg/kg) (Alloway, 2013).

Este elemento é um micronutriente essencial para as plantas e a sua carência pode ter sérias consequências em várias plantações (milho, trigo, girassóis, legumes, entre outras). Em humanos e animais é também essencial, contudo são raros os casos de carência (Hays *et al.*, 2016; Alloway, 2013). O Mo é muito menos tóxico para os mamíferos comparativamente com muitos outros metais pesados (As, Pb, Cr, Hg). Sendo que são raros os casos de

⁶ International Molybdenum Association - <http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum-properties.php>, consultado em 11/06/2016

envenenamento atribuíveis a este elemento. Seriam necessárias ingestões de doses extraordinariamente elevadas para se verificarem efeitos adversos (*in* IMOA⁷).

No solo, ao invés da maioria dos metais pesados, o Mo tem uma grande mobilidade, sobretudo em solos alcalinos. Grande parte do Mo é utilizado na produção de ligas metálicas, maioritariamente ligas de aço, conferindo um aumento na dureza, na força, na condutividade elétrica, na durabilidade e na resistência à corrosão. É também utilizado na indústria do petróleo como catalisador e na produção de lubrificantes, pigmentos e elétrodos (RSC⁸; Hays *et al.*, 2016).

À escala global, uma grande carência de Mo no solo, tem implicações no desenvolvimento das plantações, das quais é possível destacar as plantações de milho, trigo e soja. É sobretudo a carência de Mo (contrariamente à sua elevada concentração e consequente contaminação), que arrasta o problema maior em termos económico sociais (Alloway, 2013).

3.2.5. – Zinco.

O Zinco (Zn) encontra-se naturalmente presente em todos os solos e é o 24º elemento mais abundante na terra. Tipicamente a sua concentração no solo varia entre 10 a 100 mg/kg apesar disto e dependendo da rocha-mãe, a sua concentração pode ser mais elevada (Alloway, 2013). Este elemento encontra-se no grupo 12 da tabela periódica, com o número atómico 30 e massa atómica 65,39 g/mol. É um metal de transição, de cor azul clara, que apresenta um ponto de fusão relativamente baixo a 419 °C e o um ponto de ebulição de 907 °C. No meio ambiente não se encontra no seu estado elementar, sendo a esfalerite o mineral mais importante de Zn. No solo o Zn apenas se encontra no estado de valência +2 e tende a reagir fortemente com compostos orgânicos e inorgânicos (Amaral, 2013).

A produção de Zn aumentou tremendamente ao longo do tempo e quase duplicou nos últimos 16 anos (USGS, 2000; USGS, 2016). Consequentemente tem vindo a verificar-se um aumento substancial das contaminações em Zn na natureza.

⁷ International Molybdenum Association -

http://www.imoa.info/HSE/environmental_data/human_health/molybdenum_levels_humans.php. Consultado a 11/06/2016.

⁸ Royal Society of Chemistry – <http://www.rsc.org/periodic-table/element/42/molybdenum>. Consultado a 11/06/2016.

O Zn entra no meio ambiente maioritariamente como resultado de atividades antrópicas, sejam elas a produção de aço, a extração mineira, o uso de combustíveis fósseis, o fabrico e desgaste de pneus entre outras. Uma vez no solo o Zn forma compostos insolúveis com grande mobilidade particularmente em solos neutros ou ácidos (Ribeiro, 2014).

O Zn é um elemento essencial para a boa saúde e funcionamento dos processos biológicos que ocorrem tanto em animais como em plantas. Tanto a carência como a exposição a elevadas concentrações de Zn têm consequências na saúde. A ingestão prolongada de produtos contaminados com Zn pode causar anemia, danos no pâncreas e rins. A carência de Zn diminui o apetite e enfraquece o sistema imunitário (ATSDR, 2005).

Um estudo realizado em 30 países, estimou que cerca de 30% dos solos destinados à agricultura são deficitários em Zn, associado a isso, cerca de um terço da população mundial sofre, de alguma forma, efeitos da carência de Zn (Alloway, 2013).

Mais uma vez, é possível encontrar nos trabalhos de Lado (Lado *et al.*, 2008) um mapa indicativo (ainda que a uma escala regional e, portanto, sem grande pormenor) acerca das dispersões, ao nível da Europa, das concentrações de Zn.

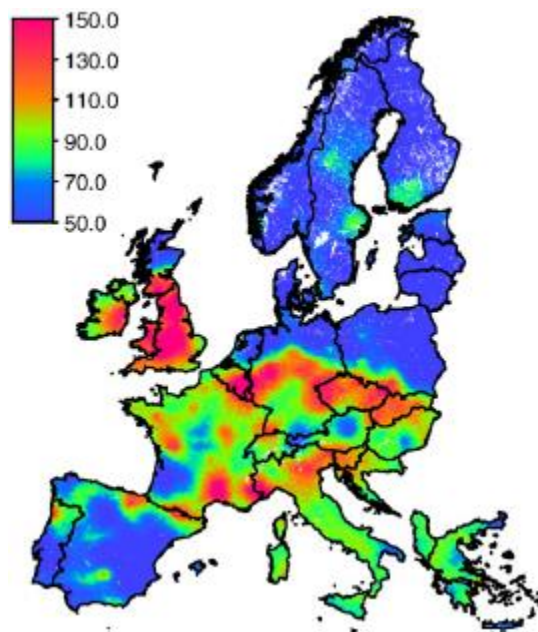


Figura 13 - Mapa Europeu, obtida por krigagem, da concentração do Zn à superfície do solo (adaptado Lado, 2008).

A Tabela 4 apresenta, com maior detalhe, alguma informação importante relativa aos elementos químicos em estudo, quer no que respeita às suas fontes naturais, quer no que diz respeito às suas origens antrópicas.

Tabela 4 – Fontes antropogénicas e naturais dos elementos químicos em estudo.

Elemento	Fontes Antropogénicas	Fontes Naturais
As	Conservantes de madeira, combustão de combustíveis fósseis, pesticidas, aterros, Indústria mineira, escombrelas, atividades de fundição,	Vulcões, fontes geotermias, rochas sedimentares
Cu	Equipamentos eletrónicos, tratamento de madeiras, aterros, suiniculturas, produção de fertilizantes, pesticidas, sucatas, indústria metalúrgica, combustão de combustíveis fósseis, atividades mineiras e de fundição, acabamentos metálicos,	Minério de Cu; Gabros, Basaltos, rochas sedimentares
Mo	Lubrificantes, tintas, cerâmicas, baterias, indústria mineira e metalúrgica	Rochas sedimentares
Pb	Indústria do ferro e do aço, refinaria, sucatas, aterros, pesticidas, fabrico de baterias, vidro, borracha, plásticos, tintas, indústria automóvel, canalizações, esgotos, combustão de combustíveis fósseis, atividades mineiras e de fundição,	Rochas ígneas, Rochas sedimentares, granitos, vulcões, incêndios florestais
Zn	Acabamentos metálicos, combustão de combustíveis fósseis, desgaste de pneus, indústria têxtil, indústria cosmética, aterros, fertilizantes, pesticidas, esgotos, sucatas, equipamentos elétricos, indústria metalúrgica, atividades mineiras e de fundição,	Rochas sedimentares, granitos

(Fonte: Alloway, 2013; Ribeiro, 2014; Amaral, 2013).

CAPITULO 4 – METODOLOGIA PARA A OBTENÇÃO DE DADOS.

4.1 – Campanha de amostragem.

Face aos objetivos propostos no início desta dissertação, particularmente no que respeita à caracterização da contaminação dos solos urbanos no concelho do Porto, realizou-se uma vasta campanha de amostragem que abrangeu todo o concelho e que deste fosse representativa das suas diferentes ambiências. No início dos trabalhos de amostragem foi consultada bibliografia referente a trabalhos similares anteriormente efetuados, procurando-se, desta forma, aprimorar e pormenorizar uma metodologia própria de aquisição de dados. Na área de investigação em análise, em diferentes contextos, a diferentes escalas e com diferentes propósitos foi possível identificar os seguintes estudos:

- Na cidade do Porto os trabalhos de Ana Monteiro (Monteiro, 1997);
- À escala do país as investigações de Raquel Mano (Mano, 2015) apontam os seguintes trabalhos:
 - 1º Levantamento à escala europeia sobre o estado dos solos florestais (1994 a 1997);
 - O trabalho de Inácio Ferreira (Ferreira, 2004) que incidiu sobre os dados geoquímicos de base nos solos de Portugal Continental;
 - O projeto FOREGS – Mapeamento geoquímico dos solos da Europa (1997 a 2006);
 - O projeto PIDDAC 906/99 cujo objetivo foi determinar os teores de certos metais pesados em solos agrícolas;
 - O 2º Levantamento à escala europeia sobre o estado dos solos florestais (2006 a 2009).

A campanha de amostragem esteve, desde do início, condicionada temporalmente por fatores meteorológicos, por indisponibilidades do aparelho de medição e pela disponibilidade de recursos humanos (exigência de pelo menos 2 intervenientes). Para assegurar a

representatividade da campanha de recolha de dados, estabeleceram-se alguns critérios (assinalam-se igualmente os constrangimentos) na seleção dos locais de amostragem:

- O objetivo principal ao iniciar uma campanha de amostragem é promover um levantamento de dados representativo da área a ser avaliada. Ao longo do curso desta campanha intentou-se que a dispersão das amostras se aproximasse o mais possível de uma malha regular;
- O tempo para a realização dos levantamentos foi o fator que mais limitou esta campanha, pelo que existiu um compromisso entre a obtenção de um número suficiente de amostras, uma cobertura total da cidade e o tempo disponível para a realização da campanha. Outros fatores limitantes que se fizeram sentir foram as mudanças meteorológicas (impossibilidade de realizar medições em condições de chuva), o aumento do tráfego automóvel nas horas de ponta que dificulta a movimentação pela cidade, as indisponibilidades do aparelho de medição e humana;
- Sabendo que em trabalhos anteriores, Ana Monteiro (Monteiro, 1997), concluiu que uma das fontes de contaminação dos solos na cidade do Porto provinha do tráfego automóvel, decidiu-se, nesta campanha, privilegiar os locais com maior predisposição a esta forma de contaminação. Assim tentou-se selecionar zonas de intenso tráfego automóvel e onde os motores dos veículos são particularmente solicitados, paragens de autocarros, cruzamentos, semáforos, etc. Realizaram-se também medições em zonas verdes (Parque da Cidade) com vista a verificar se existe um contraste notório entre as zonas altamente urbanizadas e as zonas verdes da cidade do Porto;
- Visto que todas as medições nesta campanha foram efetuadas *in situ*, os locais de amostragem estiveram maioritariamente restringidos por dois fatores: i) encontrar solo que aparentasse estar pouco ou nada perturbado; ii) encontrar espaço suficiente para análise. Estas limitações, aliadas à tentativa de encontrar os locais com maior suscetibilidade de estarem contaminados por metais pesados, tornaram-se num grande desafio (particularmente em ambiente altamente urbano - centro do Porto). Devido à densa malha urbana com elevada densidade de construção, existe uma nítida dificuldade em encontrar solo livre, essa dificuldade aumenta substancialmente aquando da procura de solo que obedeça às condições predefinidas. Assim, em zonas centrais muito urbanizadas foi necessário recorrer, quando existia, ao solo que se

encontra entre o pavimento das ruas, em volta de sinais de trânsito ou mesmo a necessidade de procurar um outro local nas imediações do ponto previamente selecionado.

Considerando a eventualidade de que fatores tais como a morfologia das vias e a sua largura, o tipo e estado da pavimentação das ruas, densidade do edificado e áreas verdes, tipo de ocupação do solo, condições de arejamento e proximidade/afastamento aos dois grandes mosaicos de água da cidade, etc., pudessem contribuir para o aumento da concentração de metais pesados no solo, procurou-se que a malha de amostragem incluísse um pouco de todos estes fatores.

Na Tabela 5 encontra-se um excerto das folhas de campo, para todos os pontos foi registada a data, hora, coordenadas, leituras e uma descrição do local de amostragem. Uma observação mais detalhada de todos os locais de medição pode ser encontrada no Anexo 1.

Tabela 5 - Excerto da folha de campo preenchida durante a campanha de amostragem.

Ponto	Data	Hora	Coordenadas		Leituras	Local / Obs
1	11/03/2016	10:40	N:	41.17786	1,2,3	Relvado entre o bloco B e os departamentos (FEUP).
			W:	-8.59611		
2	11/03/2016	11:00	N:	41.17731	4,5,6	Entrada do parque de estacionamento dos alunos (FEUP).
			W:	-8.59418		
3	11/03/2016	11:20	N:	41.17802	7,8,9	Cruzamento Rua Roberto Frias com a Rua D. Frei Vicente da Soledade e Castro
			W:	-8.59907		
...
				
284	18/05/2016	15:35	N:	41.15689	28,29,30	Rua de Santos Pousada com a Rua do Monte Tadeu
			W:	-8.59903		

A localização exata dos pontos de amostragem (latitude, longitude), foi obtida por geoposicionamento por satélite (GPS). Utilizou-se para este efeito, num dispositivo *Android*, a aplicação criada pela Google, Google Maps. Por razões de ordem prática optou-se por manter as coordenadas dos pontos em formato decimal, embora haja a consciência que as coordenadas retangulares são as mais apropriadas para as aplicações da geoestatística. No entanto pelo facto das áreas em estudos serem relativamente pequenas a escolha das coordenadas é relativamente indiferente.



Figura 14 – Localização dos pontos de amostragem na cidade do Porto (Fonte: MAPIS).

Rede viária do concelho do Porto

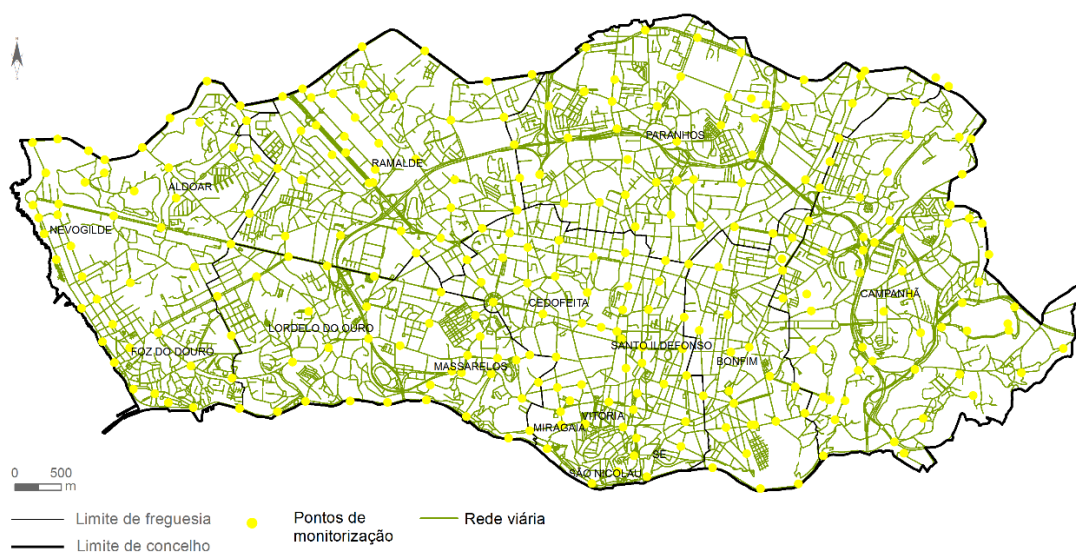


Figura 15 – Localização dos pontos de amostragem sobre a rede viária da cidade do Porto (Fonte: MAPIS).

As Figuras 14 e 15 apresentam a localização espacial dos pontos de amostragem sobre o mapa da cidade do Porto e sobre a sua rede viária. A observação destas figuras permite constatar que a campanha cobriu toda a cidade e que os pontos de amostragem, tal como tinha sido proposto, recaem maioritariamente sobre a rede viária da cidade.

4.2. – Instrumentação utilizada.

Nesta campanha de amostragem, recorreu-se, para todas as análises realizadas, a um Espectrómetro de Fluorescência de Raio-X da marca Innov-X Systems. O equipamento utilizado está bem-adaptado à obtenção rápida da concentração dos elementos analisados, permitindo agilizar todo o processo de obtenção de dados.

A espectrometria de fluorescência de raio-X (XRF) é uma técnica de medição analítica não destrutiva, utilizada para identificar e quantificar praticamente todos os elementos com número atômico superior a 13. Fundamentada no efeito fotoelétrico, baseia-se na produção e deteção de raios-X. Os raios-X são radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda (λ) compreendido entre 0.05 ângstrom (5 pm) e centenas de angströms (até cerca de 1nm) (Ascenso, 2011).

A radiação eletromagnética produzida interage com o solo, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento da radiação eletromagnética (Santos, 2013).

Quando um átomo é sujeito a um processo de irradiação, sendo utilizada uma fonte de raios-X, um elétron pode ser ejetado das camadas eletrónicas mais internas (K e L), criando uma lacuna. Esta lacuna é rapidamente preenchida por eletrões das camadas eletrónicas mais externas (L e M), promovendo a estabilização da forma excitada. O movimento, entre os dois níveis de energia, dos eletrões neste processo cria um excesso de energia que é libertada sob a forma de radiação (fotões) característica de cada elemento (Santos, 2013). A energia (E) da radiação emitida pode então ser diretamente utilizada na identificação dos elementos, como é possível verificar na seguinte fórmula onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda da radiação característico.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (Eq. 1)$$

A quantidade é determinada pela intensidade da radiação emitida, sendo que esta é diretamente proporcional à concentração do elemento (Ascenso, 2011).

Resumindo, espectrometria por fluorescência de raios-X consiste em três fases: excitação dos elementos, dispersão dos raios-X característicos emitidos e deteção dos mesmos.

Existem cinco tipos de espectrômetros disponíveis:

- Fluorescência de Raios-X de Dispersão por comprimento de onda (WDXRF);
- Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF);
- Fluorescência de Raios-X de Reflexão Total (TXRF);
- Fluorescência de Raios-X por Radiação Sincrotrão (RXRF);
- Fluorescência de Micro Raios-X (μ -XRF).

O espectrômetro utilizado neste trabalho é um Espetrômetro de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF). A Figura 16 apresenta as características básicas do aparelho Innov-X Systems utilizado.

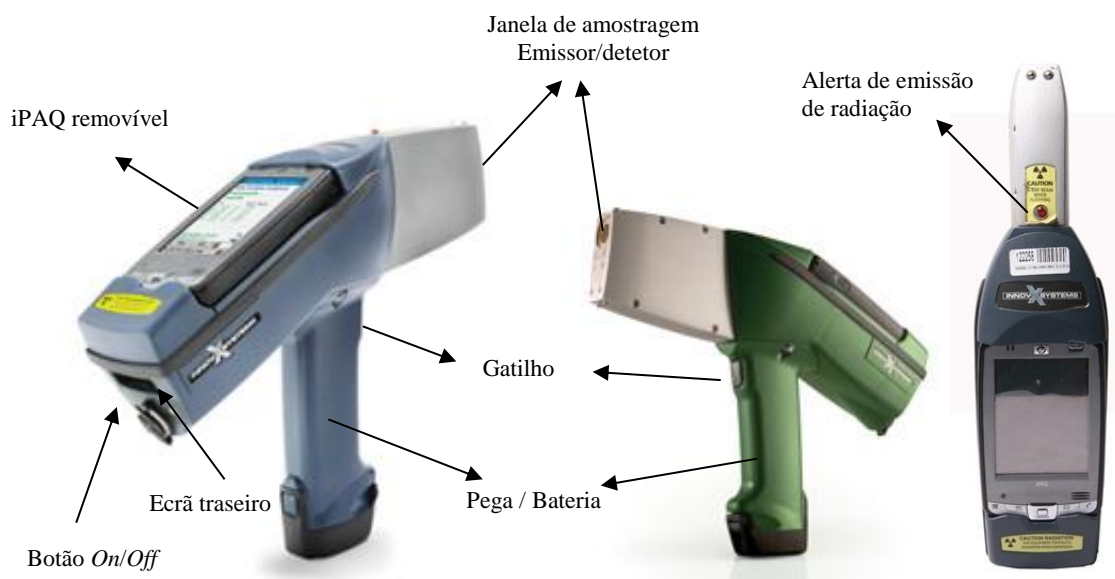


Figura 16 – Características básicas do Espetrômetro de Fluorescência de Raio-X Innov-X Systems.

Esta tecnologia teve início após o surgimento dos detetores semicondutores de silício e germânio (anos 70) e é capaz de discriminar raios-X de energias próximas. É uma técnica analítica nuclear, multi-elementar, simultânea, rápida, prática e pouco dispendiosa (Santos, 2013). Os espectrômetros EDXRF são sistemas mecanicamente muito simples, com três componentes principais: uma fonte, um espectrômetro/detector e uma unidade de aquisição e processamento de dados.

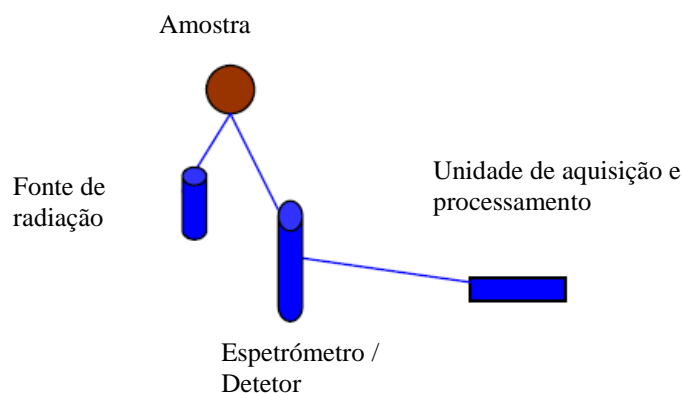


Figura 17 – Princípio de funcionamento do espectrómetro (Fonte: Manual Innov-X Systems, 2005).

A fonte gera uma radiação raio-X que excita os elementos que constituem a amostra, consequentemente é libertada radiação, característica de cada elemento, que é diretamente medida pelo detetor. O detetor gera um impulso de corrente no circuito exterior por cada fóton adsorvido, a amplitude deste impulso é proporcional à energia da radiação (Ascenso, 2011). A unidade de aquisição e processamento constrói os espectros da radiação sob a forma de gráficos energia (E) *versus* intensidade (I) e finalmente apresenta quais os elementos presentes na amostra e as suas concentrações.

É, portanto, um processo expedito e que permite realizar análises não destrutivas “*in situ*”. Apesar de não atingir limites de deteção⁹ comparáveis aos alcançados por outros espectrómetros, possui grandes vantagens como: o baixo investimento inicial; o baixo custo de análise; o baixo consumo de reagentes; gerar pouco ou nenhum resíduo; a facilidade de utilização; rapidez; e as manutenções a longo prazo menos dispendiosas tornaram o EDXRF numa das melhores opções para análises de rotina e trabalhos de campo (Santos, 2013).

– Procedimentos para iniciar o aparelho

1. Colocar a bateria no aparelho;
2. Ligar o aparelho (botão *On/Off* localizado na retaguarda);
3. Ligar o iPAQ (botão localizado no canto superior direito do iPAQ);

⁹ Os limites de deteção variam em função das condições de recolha de informação em particular o tempo de amostragem.

4. Selecionar no menu *start* o programa *Innov-X*;
5. Ler o aviso de segurança e pressionar *start*;
6. Selecionar o modo de solo;
7. O aparelho inicializa o *hardware*;
8. Coloca-se a placa estandardizada na ponta do aparelho e inicia-se a calibração;
9. No fim da calibração, retira-se a placa.

– **Procedimentos de medição**

1. Colocar o aparelho no local a analisar;
2. Desbloquear o gatilho premindo o ícone (cadeado) no canto inferior direito do iPAQ;
3. Iniciar a análise, premindo o gatilho;
4. Aguardar o fim da análise;
5. Os resultados aparecem no ecrã.

– **Procedimentos para desligar o aparelho**

1. Bloquear o gatilho, premindo o ícone (cadeado) no canto inferior direito do iPAQ;
2. Guardar os resultados das análises realizadas;
3. Sair do programa *Innov-X*;
4. Exportar os resultados através de *Bluetooth*;
5. Desligar o iPAQ (botão localizado no canto superior direito do iPAQ);
6. Desligar o aparelho (botão *On/Off* localizado na retaguarda).

4.3. – Resultados obtidos.

A Tabela 6 apresenta um excerto dos resultados exportados diretamente do espectrómetro. Este aparelho permite analisar 30 elementos (P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Ba, Au, Hg, Pb, Bi), no entanto em modo

“solo”, modo que foi o utilizado neste trabalho, apenas apresenta resultados para 21 (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Pb).

Tabela 6 – Excerto dos resultados extraídos do Espetrómetro de Fluorescência de Raio-X, 44 registos obtidos no dia 8 de abril de 2016.

Date	Reading	Mode	...	Ca	Ti	Cr	...	Ba	Hg	Pb
08-Apr-2016	1	Soil	...	NA*	2138	<LOD**	...	<LOD	<LOD	86
08-Apr-2016	2	Soil	...	NA	2942	<LOD	...	<LOD	<LOD	136
...
08-Apr-2016	43	Soil	...	NA	829	<LOD	...	<LOD	<LOD	68
08-Apr-2016	44	Soil	...	NA	961	171	...	<LOD	<LOD	41
08-Apr-2016	45	Soil	...	NA	<LOD	<LOD	...	<LOD	<LOD	40

*NA – Não aplicável; **<LOD – Concentração abaixo do limiar de deteção

Após a obtenção dos resultados das leituras realizadas e tendo em conta que o valor de cada ponto é o resultado de três leituras (média aritmética), procedeu-se à organização dos dados correspondentes a cada ponto. Cada ponto é assim caracterizado pela média das três leituras. A Tabela 7 apresenta um pequeno excerto do processo anteriormente descrito.

Tabela 7 – Excerto da tabela utilizada para organizar as leituras e calcular as médias aritméticas de cada ponto.

Ponto	Leitura	Ti	Cr	...	Ba	Hg	Pb
117	1	2138	<LOD	...	<LOD	<LOD	86
	2	2942	<LOD	...	<LOD	<LOD	136
	3	2823	<LOD	...	<LOD	<LOD	103
	Média	2634.333	<LOD	...	<LOD	<LOD	108.33
...
130	43	829	<LOD	...	<LOD	<LOD	68
	44	961	171	...	<LOD	<LOD	41
	45	<LOD	<LOD	...	<LOD	<LOD	40
	Média	895	171	...	<LOD	<LOD	49.667

Na Tabela 8 apresenta-se um excerto da tabela final, é uma compilação de toda a informação sobre cada ponto incluindo as suas coordenadas. Todo este processo de organização dos dados e posterior cálculo de estatísticos básicos foi realizado no *software* Microsoft Excel.

Tabela 8 – Excerto da tabela dos resultados compilados.

Ponto	Médias Aritméticas					Coordenadas	
	Ti	Cr	...	Hg	Pb		
1	<LOD	<LOD	...	<LOD	64	41.177859	-8.596107
2	1312	<LOD	...	<LOD	77	41.177309	-8.594181
3	2540	<LOD	...	<LOD	40	41.178016	-8.599067
...
282	5688.667	<LOD	...	<LOD	256	41.153542	-8.604767
283	2632	<LOD	...	<LOD	247.67	41.156885	-8.599032
284	2169.5	<LOD	...	<LOD	109.17	41.157973	-8.629165

Finalmente, e após estar concluída a campanha de amostragem foi possível contabilizar o número de ocorrências de cada elemento. Este procedimento permitiu verificar que 10 dos 21 elementos analisados ocorrem em número muito insuficiente, pelo que foram eliminados por não terem qualquer representatividade estatística para o trabalho em questão. A Tabela 9 exibe o número de ocorrências de cada elemento analisado na campanha. A vermelho encontram-se os elementos excluídos e a verde os elementos, com ocorrências suficientes e abrangidos pela legislação utilizada.

Tabela 9 – Soma da ocorrência dos elementos.

Elemento	Ocorrências	Elemento	Ocorrências	Elemento	Ocorrências
Ti	257	Zn	284	Ag	1
Cr	6	As	268	Cd	1
Mn	252	Se	1	Sn	8
Fe	284	Rb	284	Sb	10
Co	21	Sr	284	Ba	3
Ni	2	Zr	284	Hg	4
Cu	157	Mo	159	Pb	284

Os 11 elementos estatisticamente representativos foram objeto de tratamento estatístico e geoestatístico, no entanto devido ao facto de apenas cinco (As, Cu, Mo, Pb, Zn) serem abrangidos pela legislação adotada, apenas os resultados destes cinco elementos são apresentados no corpo desta dissertação. Os resultados dos restantes elementos (Fe, Mn, Rb, Sr, Ti, Zr) estão incluídos nos anexos. O capítulo seguinte inicia o tratamento estatístico dos dados selecionados/obtidos.

CAPITULO 5 – TRATAMENTO ESTATÍSTICOS DOS DADOS

5.1. – Breve introdução aos fundamentos estatísticos.

Estatística é a ciência da análise de dados, tendo como objetivo a recolha, a compilação, a análise e a interpretação de dados (Guimarães, 1997). A primeira abordagem aos dados deve focar-se na organização e sintetização dos dados de modo a facilitar a sua análise e posterior interpretação. Este aspeto da estatística é denominado estatística descritiva e é o objeto de estudo neste capítulo.

Antes de mais é importante definir alguns conceitos estatísticos, que embora amplamente abordados são, por vezes, adulterados.

Segundo Guimarães (Guimarães, 1997), uma população é o conjunto dos dados que expressam a característica em causa para todos os objetos sobre os quais a análise incide, ou seja, é o universo que se pretende descrever. As populações serão, no âmbito deste trabalho, todos os possíveis valores de concentração (registados ou não) para os metais pesados estudados e todos os locais da cidade do Porto suscetíveis de serem amostrados. A amostra, como o nome indica, é um subconjunto de dados pertencentes à população.

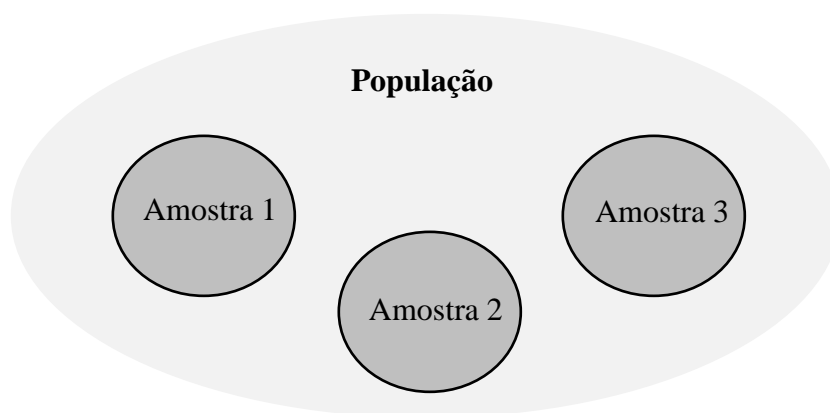


Figura 18 – População vs amostra.

A localização (entenda-se as medidas centradas de localização) é normalmente o aspeto com mais preponderância na primeira abordagem aos dados, sendo necessário calcular algumas características amostrais (Pestana, 2002).

A média aritmética (\bar{x}) é a mais utilizada e para uma amostra constituída por N dados de uma variável aleatória discreta (ou variável continua tomada de forma discreta), x_n ($n = 1, 2, \dots, N$) é definida pela expressão:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N x_n \quad (Eq. 2)$$

A mediana (Me) é o valor numérico que separa a metade inferior da metade superior da amostra ordenada crescente ou decrescentemente (Pestana, 2002). Vulgarmente o valor da variável aleatória abaixo do qual se situam 50% dos registos e, naturalmente, acima do qual se localizam os restantes 50% dos valores da variável.

$$Me = l_i + a_i \frac{\frac{N}{2} - A_{i-1}}{F_i} \quad (Eq. 3)$$

Em que:

$i \rightarrow$ classe da frequência acumulada igual ou imediatamente superior a $\frac{N}{2}$;

$a_i \rightarrow$ amplitude da classe i ;

$l_i \rightarrow$ limite inferior da classe i ;

$F_i \rightarrow$ frequência absoluta da classe i ;

$A_{i-1} \rightarrow$ frequência acumulada da classe anterior à classe i .

A moda indica o valor que ocorre com maior frequência na amostra, ou seja, o mais comum.

Embora a determinação das medidas de localização central numa amostra sejam úteis, estas não revelam toda a informação sobre o comportamento da amostra. É necessário estudar a variabilidade ou dispersão, caracterizadas pelos seguintes indicadores amostrais:

A amplitude da amostra, é a forma mais simples de caracterizar a sua variabilidade e consiste no cálculo da diferença entre o seu valor máximo e valor mínimo. Todavia tem uma

desvantagem, pode ser afetada por valores anómalos nos extremos da amostra. O intervalo interquartis (Q_k), é um indicador estatístico semelhante em que o efeito dos valores anómalos não se faz sentir. Resume-se a separar a amostra ordenada em conjuntos, com o mesmo número de dados, denominados percentis. O percentil é a percentagem de dados com valor inferior a um determinado dado. A divisão mais comum é em quartis, sendo o percentil 25% o primeiro quartil, o percentil 50% o segundo quartil e o percentil 75% o terceiro quartil. O segundo quartil é equivalente à mediana (Guimarães, 1997).

$$Q_k = l_i + a_i \cdot \frac{\left(\frac{k}{4}\right) \cdot N - A_{i-1}}{F_i} \quad (Eq. 4)$$

Em que:

$$k = 1, 2 \text{ ou } 3 \dots$$

$$i \rightarrow \text{classe da frequência acumulada igual ou imediatamente superior a } \frac{kN}{4}.$$

A variância (s^2) relaciona os desvios dos dados com a sua média, indicando o quão distantes dela estão. Nesta estatística a soma dos desvios quadráticos é dividida por $N - 1$ e é dada pela expressão:

$$s^2 = \frac{1}{N - 1} \cdot \sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2 \quad (Eq. 5)$$

O desvio padrão (s) é uma das características amostrais mais utilizadas para avaliar a variabilidade da amostra. É expressa na mesma unidade da variável pelo que permite uma interpretação direta da dispersão da amostra. O desvio padrão é a raiz quadrada da variância pelo que é definido pela expressão (Pestana, 2002):

$$s = \sqrt{\frac{1}{N - 1} \cdot \sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2} \quad (Eq. 6)$$

O coeficiente de variação (CV) é uma outra característica amostral para avaliar a variabilidade da amostra, é expressa em percentagem e relativiza o desvio padrão em termos da média. É determinado pela expressão:

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (Eq. 7)$$

O coeficiente de assimetria (v) é uma medida da assimetria da distribuição dos dados em torno da sua média, origina um valor padronizado adimensional que pode ser nulo, positivo ou negativo consoante os dados forem simétricos, assimétricos à direita ou assimétricos à esquerda, respetivamente (Guimarães, 1997). O coeficiente é dado pela expressão:

$$v = \frac{N}{(N-1) \cdot (N-2)} \cdot \sum_{n=1}^N \left(\frac{x_n - \bar{x}}{s} \right)^3 \quad (Eq. 8)$$

A curtose (K) ou coeficiente de achatamento é uma medida de dispersão que caracteriza o achatamento ou o pico de uma distribuição em relação à distribuição normal. Tal como o coeficiente de assimetria, devolve um valor adimensional que pode tomar valores maiores que zero, menores que zero e zero. Sendo que, quando é igual a zero a distribuição tem o mesmo achatamento da distribuição normal, quando devolve um valor positivo a distribuição é mais alta e centrada e quando toma valores negativos é mais achatada que a distribuição normal. Este indicador estatístico é obtido através da expressão:

$$K = \left[\frac{N \cdot (N+1)}{(N-1) \cdot (N-2) \cdot (N-3)} \cdot \sum_{n=1}^N \left(\frac{x_n - \bar{x}}{s} \right)^4 \right] - \frac{3 \cdot (N-1)^2}{(N-2) \cdot (N-3)} \quad (Eq. 9)$$

5.2. – Análise dos resultados da estatística descritiva.

Tabela 10 – Estatísticos descritivos dos dados obtidos.

	As	Cu	Mo	Pb	Zn
Número de pontos	268	157	159	284	284
Mínimo	9	26	10	21	18
Máximo	203	436.5	31.3	557	5853.7
Intervalo	194	410.5	21.3	536	5835.7
Média	24.1	90.5	16.5	96.6	352.4
Mediana	21.7	69.3	15.5	76	191.7
Moda	21	47	14	59.3	95
Variância	182.9	4472.1	13.9	5605.2	376183.7
Desvio Padrão	13.5	66.9	3.7	74.9	613.3
Coef. Variação (%)	60	70	20	80	170
Coef. Assimetria	8.9	2.3	1.4	2.7	6.3
Curtose	115.4	10	5.3	12.9	50.3
1º Quartil	18.3	46.3	14	50	109.3
3º Quartil	27	107	18	115	374.6

A Tabela 10 apresenta os estatísticos descritivos dos elementos em estudo (no Anexo 6 apresentam-se os respetivos histogramas), da sua análise é possível constatar:

- O As apresenta um valor mínimo (9 mg/kg) que se encontra abaixo do *target value* (29 mg/kg), no entanto o seu valor máximo (203 mg/kg) ultrapassa significativamente o *intervention value* (76 mg/kg). Verifica-se que em média, no concelho do Porto, a concentração de As no solo (24,1 mg/kg) é inferior ao *target value*. Este elemento apresenta uma grande variância com um coeficiente de variação de 60%, é também o elemento cuja curtose e coeficiente de assimetria apresentam os valores mais elevados, particularmente a curtose. Estes factos indicam que a distribuição dos dados, comparada com distribuições simétricas (Ex: distribuição normal), apresenta uma grande assimetria à direita. Ainda para o As, é possível identificar um valor para o terceiro quartil de aproximadamente 27 mg/kg, implicando que apenas 25% dos dados estão acima deste valor. Tendo em conta que o valor máximo, a variância, o

coeficiente de assimetria e curtose têm valores elevados e que o terceiro quartil apresenta um valor baixo é possível perspetivar (com base unicamente nos dados recolhidos) que os elevados valores em As no solo não refletem uma tendência generalizada, mas antes assinalam situações pontuais que, pelo seu carácter espúrio distorcem o comportamento da variável As (somente 2 registos se encontram acima do *intervention value*).

- O Cu, tal como o elemento anterior, apresenta também um valor mínimo de 26 mg/kg que é inferior ao seu *target value* (36 mg/kg) e um valor máximo de 436,5 mg/kg bastante superior ao *intervention value* (190 mg/kg). No entanto em média, no concelho do Porto e com base nos valores amostrados, a concentração de Cu no solo é de 90,5 mg/kg, superior ao *target value* mas inferior ao *intervention value*. A variância deste elemento é elevada e apresenta um coeficiente de variação de 70%. A distribuição do Cu exhibe algum achatamento e é relativamente assimétrica à direita. Releva como importante o facto do 3º quartil estar situado nos 107 mg/kg, o que indicia 75% dos registos francamente abaixo do *intervention value*. Uma análise mais fina indicaria que o número de registos acima do *intervention value* estaria situado no percentil 92 (cerca de 8% dos 157 registos estão acima de 190 mg/kg).
- Relativamente ao Mo, o seu valor mínimo é de 10 mg/kg, é fracamente superior ao *target value* (3 mg/kg) mas, ao invés dos restantes elementos, o valor máximo (31,3 mg/kg) é substancialmente inferior ao *intervention value* (190 mg/kg). Tal como seria de esperar a média dos valores da concentração de Mo no solo (16,5 mg/kg), é também muito inferior ao *intervention value*. Este elemento não apresenta uma dispersão significativa, tendo, de entre todos os elementos analisados (*vide* Tabela 10) os menores valores para o coeficiente de variação, de assimetria e curtose.
- No caso do Pb, o valor mínimo registado foi de 21 mg/kg e é bem inferior ao *target value* definido para este elemento (85 mg/kg), o valor máximo observado é de 557 mg/kg, ligeiramente superior ao *intervention value* (530 mg/kg). Em média verifica-se que a concentração em Pb nos solos do concelho do Porto (conclusão baseada unicamente nas amostras recolhidas) é de 96,6 mg/kg, este valor sendo ligeiramente superior ao *target value* é, contudo, muito inferior ao *intervention value*. Este elemento apresenta uma variância significativa, com um coeficiente de variação de

80%, uma assimetria de 2,7 e uma curtose de 12,9. A distribuição dos dados de Pb, quando confrontados com uma hipotética distribuição normal (estes registos apresentam uma apreciável assimetria à direita com algum achatamento), indiciam um afastamento à hipótese distribucional sugerida. Uma análise mais pormenorizada indica que acima do *intervention value* somente se encontra uma amostra (percentil 99).

- Finalmente, relativamente ao Zn, é possível constatar um valor mínimo de 18 mg/kg, muito inferior ao *target value* (140 mg/kg) e um valor máximo registado de 5853,7 mg/kg, muito superior (aproximadamente 8 vezes) ao *intervention value* (720 mg/kg). A concentração de Zn no solo do concelho do Porto é, em média, de 352,4 mg/kg, encontrando-se sensivelmente a meio do limite entre o *target* e o *intervention value*. A variância dos dados de Zn é muito elevada, tal como o seu coeficiente de variação (170%). Esta distribuição apresenta um coeficiente de assimetria elevado, indicando uma forte assimetria à direita e um forte achatamento conforme indica o valor elevado da curtose. Tal como no caso do As, o 3º quartil exhibe um valor baixo, que aliado aos resultados anteriores, podem indicar que estamos na presença de alguns focos de contaminação em Zn. O número de amostras superiores ao *intervention value* foi, para este elemento, superior a duas dezenas.

5.3. – Teste Kolmogorov-Smirnov.

Embora os estatísticos de tendencial central, conjuntamente com os coeficientes de assimetria, indicassem distribuições amostradas “desajustadas” das habituais distribuições gaussianas, efetuaram-se uma série de aplicações do teste de Kolmogorov-Smirnov com o propósito de avaliar o ajustamento da lei normal aos registos amostrados de cada elemento. A verificar-se a não rejeição da hipótese nula (H_0 : para um determinado elemento em estudo os conjuntos de registos amostrados provêm de uma população de com distribuição normal) poder-se-ia encetar uma análise mais robusta por via da simulação probabilística gaussiana.

O teste de Kolmogorov-Smirnov é um teste de qualidade de ajustamento entre duas distribuições, a distribuição cumulativa verificada na amostra ($F_A(X)$) e a correspondente distribuição teórica ($F_t(X)$). A hipótese nula (H_0) corresponde à pressuposição de estas distribuições pertencerem à mesma população (Pestana, 2002). É um teste amplamente utilizado em análise de dados pois pode ser utilizado tanto para amostras pequenas como amostras grandes (Romeu, 2003). Admite que as distribuições testadas são contínuas e especificadas pela sua distribuição cumulativa e os dados amostrados têm de estar numa escala pelo menos ordinal. Este teste tem como objetivo determinar o ponto em que as duas distribuições apresentam maior divergência, determinando se essa divergência pode ou não estar atribuída ao acaso. O ponto de maior divergência denomina-se por desvio máximo (D) determinado pela expressão:

$$D = \max|F_t(X_i) - F_a(X_i)| \quad (Eq. 10)$$

De modo a verificar a hipótese nula há que determinar o valor crítico de D, o limite do erro aleatório, acima do qual H_0 é rejeitada. Este valor depende do tamanho da amostra (N) e do nível de significância (α), tipicamente é utilizado $\alpha = 0.05$, o que segundo a tabela relativa a este teste, incluída nos anexos (Anexo 2.2), implica que o valor crítico de D é expresso por Fiúza (Fiúza, 2003):

$$D_{crit} = \frac{1.36}{\sqrt{N}} \quad (Eq. 11)$$

A Tabela 11 apresenta os resultados da aplicação do teste de Kolmogorov-Smirnov aos cinco elementos.

Tabela 11 – Resultados do teste Kolmogorov-Smirnov.

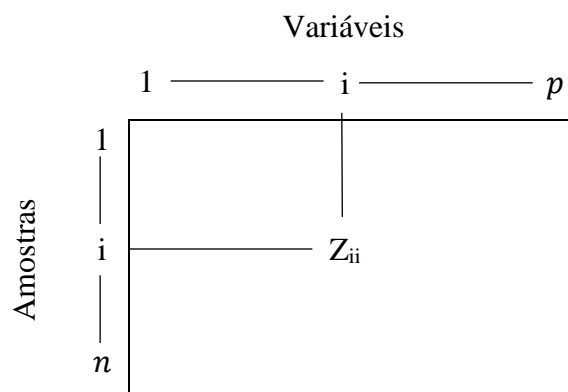
Elemento	Desvio Máximo	Desvio Crítico	Resposta
As	0.1778	0.0831	Rejeitar H_0
Cu	0.1878	0.1085	Rejeitar H_0
Mo	0.1229	0.1079	Rejeitar H_0
Pb	0.1655	0.0807	Rejeitar H_0
Zn	0.2971	0.0807	Rejeitar H_0

5.4. – Análise em Componentes Principais.

Criada por Pearson em 1901 e sistematizada por Hotelling em 1936, a Análise em Componentes Principais (ACP) é um método fatorial da Análise de Dados, fundamentado na Álgebra Linear e integrado do domínio da estatística multivariada. É uma técnica essencialmente descritiva e adaptada ao tratamento de dados contidos em quadros multidimensionais de grandes dimensões (Góis, 2002).

A ACP é amplamente utilizada nas mais variadíssimas áreas, desde da neurociência às ciências sociais, visto que é um método simples e não-paramétrico de extrair informação relevante de complexos conjuntos de dados. Esta técnica dá ênfase à variação e revela possíveis padrões contidos nos dados. Em geral cada conjunto de dados é uma matriz multidimensional de dimensão p , em que p é o número de variáveis (Shlens, 2003). A ACP permite, *“Sobre as matrizes de input, constituídas por números reais, encontrar os “fatores” (características estruturais básicas) que melhor explicam as relações de proximidade e oposição no interior do conjunto das p variáveis, no interior das n amostras e nos dois conjuntos em simultâneo. Os factores, hierarquizados por ordem decrescente da sua importância para a explicação da tabela de partida, constituem um sistema de eixos ortonormais (espaço de dimensão reduzida compatível com a interpretação) onde é possível visualizar, sob a forma gráfica, as projecções da matriz de dados. A interpretação das projecções baseia-se num conjunto de regras que pretendem evidenciar as relações mais importantes existentes nos dados de partida”* (Góis, 2002).

Os dados a tratar por este método foram retirados a partir da campanha de amostragem realizada na cidade do Porto e dispostos numa matriz do tipo da que se apresenta na Figura 19. Nas p colunas identificam-se as cinco variáveis em estudo: Arsénio, Cobre, Molibdénio, Chumbo e Zinco, nas n linhas da matriz as amostras que contêm as variáveis. Uma vez mais se chama a atenção que, em virtude do reduzido número de pontos que simultaneamente apresentavam valores nas diferentes variáveis, só foi possível conduzir a ACP (com um número significativo de amostras) para as variáveis referidas. A matriz de correlações (Cf. Anexo 3.4) evidencia fracas correlações entre as variáveis pelo que a ACP agora utilizada apenas pode ser entendida como uma análise exploratória de dados.

Figura 19 – Matriz *input* para a ACP

Efetuuou-se a ACP sobre um ficheiro que considera cinco variáveis (As, Cu, Mo, Pb, Zn) e 84 amostras. A Tabela 12 apresenta um excerto da matriz de partida. As 84 amostras selecionadas correspondem aos pontos que apresentam simultaneamente valores para as cinco variáveis.

Tabela 12 – Excerto da matriz de input para a ACP.

Variáveis →	As (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Amostras ↓					
9	19.00	139.00	21.33	50.33	491.33
10	18.67	60.67	18.00	44.00	274.00
...
284	23.79	436.47	20.11	109.17	109.36

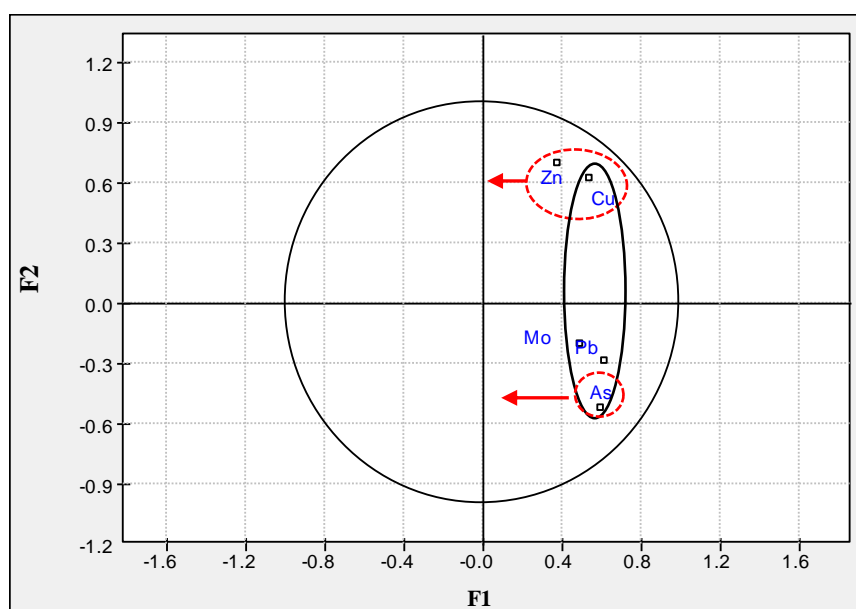
Total: 84

Na Tabela 13 encontram-se resumidos os resultados da aplicação da ACP à matriz de *input*, para os quatro primeiros eixos. A coluna %EXP (taxa de inércia transportada) analisa a importância relativa de cada um dos eixos. Verifica-se que os dois primeiros fatores explicam no seu conjunto aproximadamente 54% da variabilidade contida na matriz dos dados. Considera-se que uma variável está relacionada com o eixo sempre que o seu coeficiente de correlação com esse eixo for superior a 0.5 (há que salientar que as coordenadas das variáveis nos eixos coincidem com o coeficiente de correlação com o eixo e estão contidas no intervalo [-1, +1]). Encontra-se no Anexo 3 a tabela dos valores próprios de cada eixo, a tabela das coordenadas das variáveis nos eixos e a tabela das coordenadas dos indivíduos nos eixos.

Tabela 13 – Resultados obtidos na Análise em Componentes Principais.

Eixo 1		Eixo 2		Eixo 3		Eixo 4	
% EXP	Variáveis relacionadas	% EXP	Variáveis relacionadas	% EXP	Variáveis relacionadas	% EXP	Variáveis relacionadas
28,4	As, Cu, Pb	25,3	Cu, Zn ↕ As	19,1	Mo ↕ Pb	15,7	Zn

Da análise da Tabela 13 destacam-se que no primeiro eixo as variáveis que se correlacionam são o As, o Cu e o Pb. Estes três elementos estão positivamente correlacionados entre si e com o eixo F1 que explica (taxa de inércia transportada) 28,4% da variabilidade total da nuvem de pontos inicial. No segundo eixo, F2, correlacionam-se o As, o Cu e o Zn, sendo que o As, projetado no semieixo negativo de F2, apresenta uma correlação negativa com os outros dois elementos que se projetam no semieixo positivo F2.

**Figura 20** – Projeção das variáveis (leia-se elementos) no primeiro plano fatorial (F1, F2).

A Figura 20 apresenta a projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (F1, F2), verifica-se que ao longo do primeiro eixo (semieixo positivo) projetam-se as variáveis As, Cu e Pb indicando que estão positivamente correlacionadas entre si. Da análise do segundo eixo fatorial verifica-se que nele se projetam as variáveis As, Cu e Zn. É possível constatar que as variáveis Cu e Zn estão projetadas no semieixo positivo e que estas se opõem à variável As, projetada no semieixo negativo.

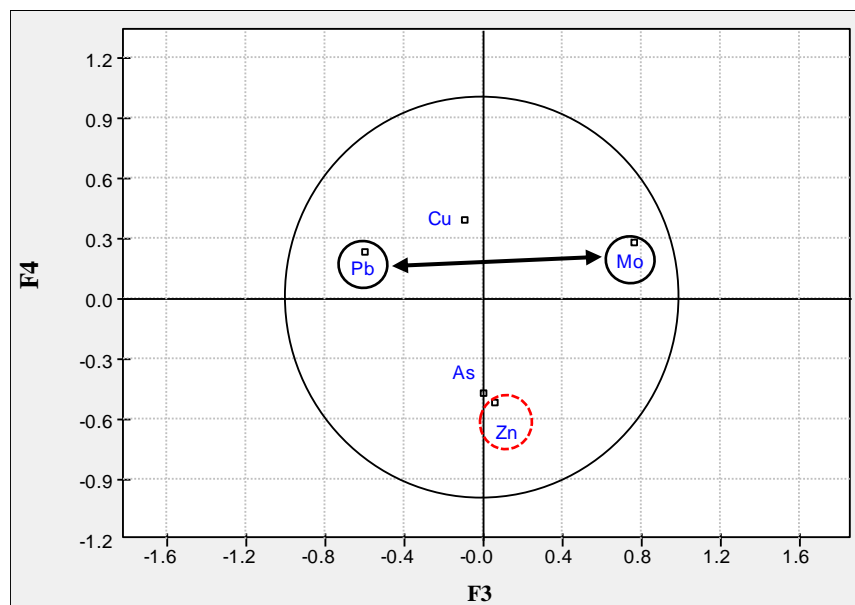


Figura 21 – Projeção das variáveis (leia-se elementos) no segundo plano fatorial (F3, F4).

A Figura 21 apresenta a projeção das variáveis no segundo plano fatorial (F3, F4), onde se observa que no terceiro eixo fatorial projetam-se, em oposição, as variáveis Mo e Pb. A variável Mo projeta-se no semieixo positivo e a variável Pb no semieixo negativo, indicando assim uma correlação negativa entre estas variáveis. Observa-se também que no quarto eixo fatorial apenas se projeta uma única variável no semieixo negativo, a variável Zn.

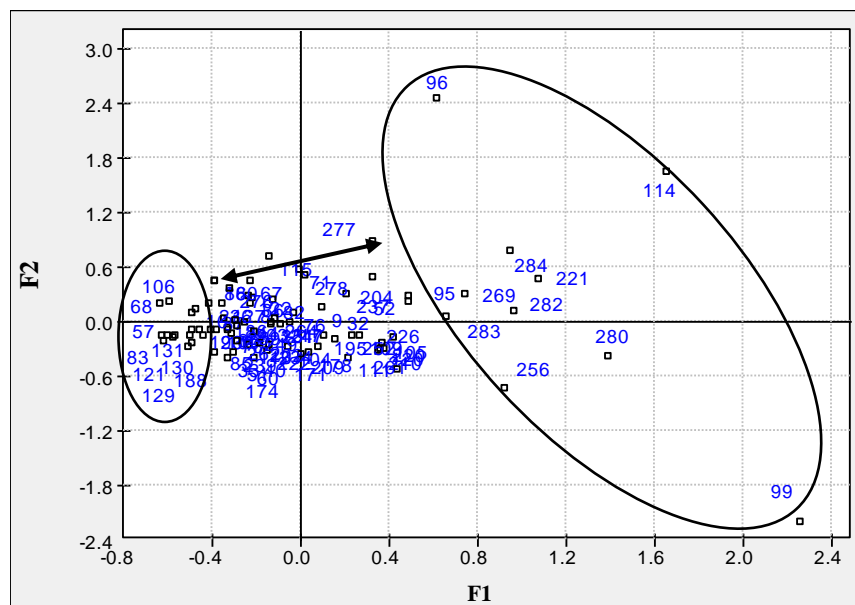


Figura 22 – Projeção dos indivíduos (leia-se pontos de amostragem) no primeiro plano fatorial (F1, F2). Interpretação ao longo do eixo F1.

Analisando as projeções dos indivíduos no primeiro plano fatorial (*vide* Figura 22) é possível identificar, ao longo do eixo F1 (onde anteriormente - aquando da projeção das variáveis - se projetavam os elementos As, Cu e Pb), dois “clusters” de pontos. Um primeiro agrupamento (semieixo positivo F1) que inclui os pontos de amostragem com as mais elevadas concentrações, em simultâneo, de As, Cu e Pb e um outro, completamente oposto (semieixo negativo F1), onde se encontram os pontos que registam as concentrações mais baixas nestes elementos.

Uma análise pormenorizada envolvendo os indivíduos que se projetam nos dois “clusters” e associando estes aos respetivos locais de amostragem, permite realçar as seguintes evidências:

- As concentrações mais elevadas em As, Cu e Pb, encontram-se, maioritariamente, na zona Centro/Este da cidade;
- Na zona Oeste da cidade do Porto, localizam-se os pontos de amostragem que registaram as menores concentrações nos elementos atrás assinalados.

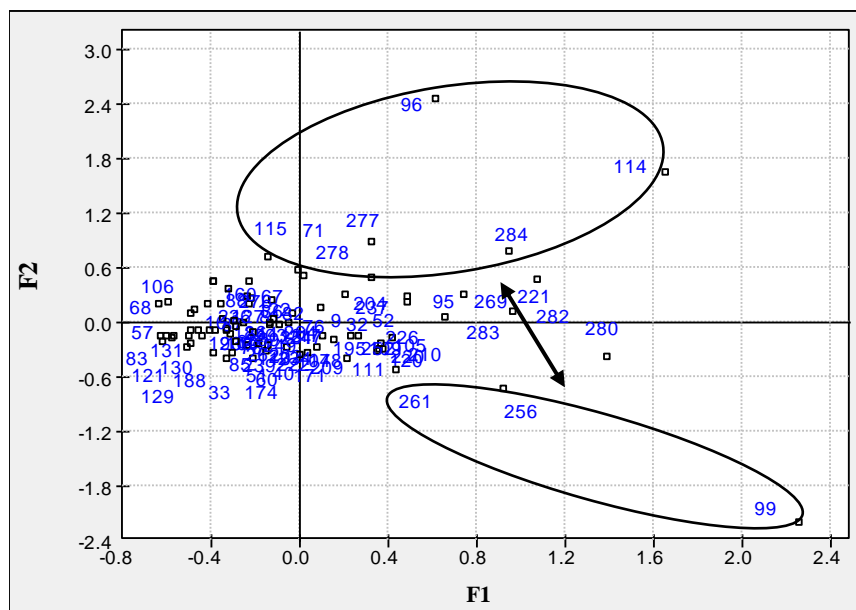


Figura 23 – Projeção dos indivíduos (leia-se pontos de amostragem) no primeiro plano fatorial (F1, F2). Interpretação ao longo do eixo F2.

Da projeção dos indivíduos no primeiro plano fatorial, é possível identificar, ao longo do eixo F2 (onde se projetavam as variáveis As, Cu e Zn), dois *clusters* de pontos. Um que inclui

os pontos de amostragem com as mais elevadas concentrações em Cu e Zn e, simultaneamente, as mais baixas concentrações em As. O segundo *cluster* apresenta a situação exatamente contrária, estando aqui projetados os pontos com concentrações de Cu e Zn mais baixas e, simultaneamente, as concentrações em As mais elevadas. Na Figura 23 encontra-se na parte superior da figura, o grupo de pontos que apresentam simultaneamente concentrações em Cu e Zn mais elevadas e concentrações em As mais baixas. Na parte inferior da figura encontra-se o grupo de pontos cujas concentrações são simultaneamente são mais elevadas em As e mais baixas em Cu e Zn. A análise da localização dos pontos de amostragem realçados pela projeção dos indivíduos no primeiro plano fatorial (ao longo do eixo F2), permitiu concluir que o agrupamento de pontos superior coincide com zonas de intenso tráfego automóvel. O grupo de pontos inferior, embora não muito representativo em número de locais de amostragem, contém três pontos que exibindo elevados valores em As, registam, simultaneamente, baixos valores em Cu e Zn. Realça-se o ponto 99 por apresentar o registo mais elevado em As, ultrapassando em muito os valores de concentração admissíveis para este elemento.

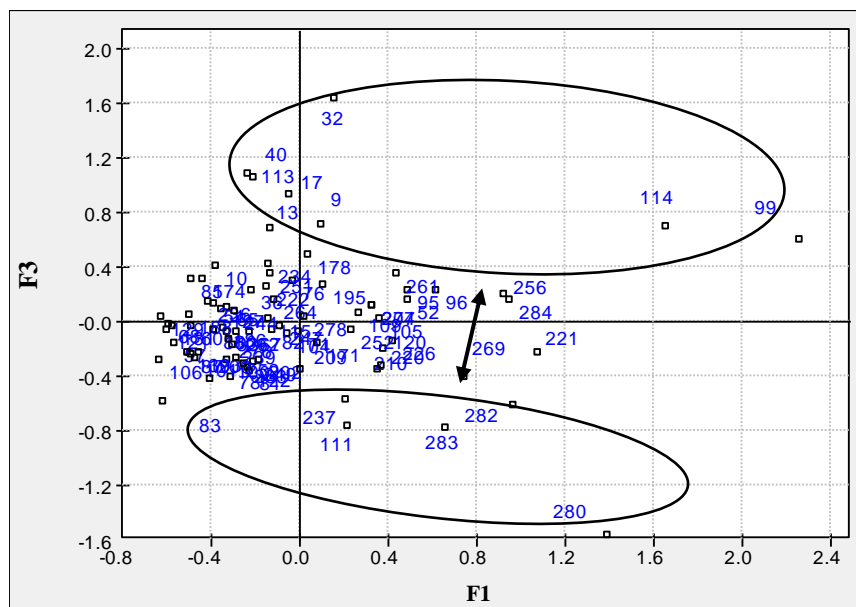


Figura 24 – Projeção dos indivíduos (leia-se pontos de amostragem) no segundo plano fatorial (F1, F3).

Interpretação ao longo do eixo F3.

A observação das projeções dos indivíduos no segundo plano fatorial, permite identificar, ao longo do eixo F3 (onde se projetavam as variáveis Mo e Pb), dois *clusters* de pontos. Um que inclui os pontos de amostragem com as mais elevadas concentrações em Mo e,

simultaneamente, as mais baixas concentrações em Pb. O segundo *cluster* apresenta a situação exatamente contrária, estando aqui apresentados os pontos com concentrações de Mo mais baixas e, simultaneamente, as concentrações em Pb mais elevadas. Na Figura 24 é possível visualizar na parte superior da figura, o grupo de pontos que apresentam simultaneamente concentrações em Mo mais elevadas e concentrações em Pb mais baixas. Na parte inferior da figura encontra-se o grupo de pontos cujas concentrações são simultaneamente mais elevadas em Pb e mais baixas em Mo. A análise da localização dos pontos realçados pela projeção dos indivíduos no segundo plano fatorial (ao longo do eixo F3), permitiu concluir que os pontos de amostragem identificados no grupo superior da figura encontram-se, maioritariamente, do lado Este da cidade. Os pontos de amostragem destacados no grupo inferior, que relaciona os pontos de amostragem com maior concentração em Pb e menor em Mo, estão localizados nas zonas centrais da cidade e em locais de intenso tráfego (Ex: Rotunda Areosa, Rua de Faria Guimarães).

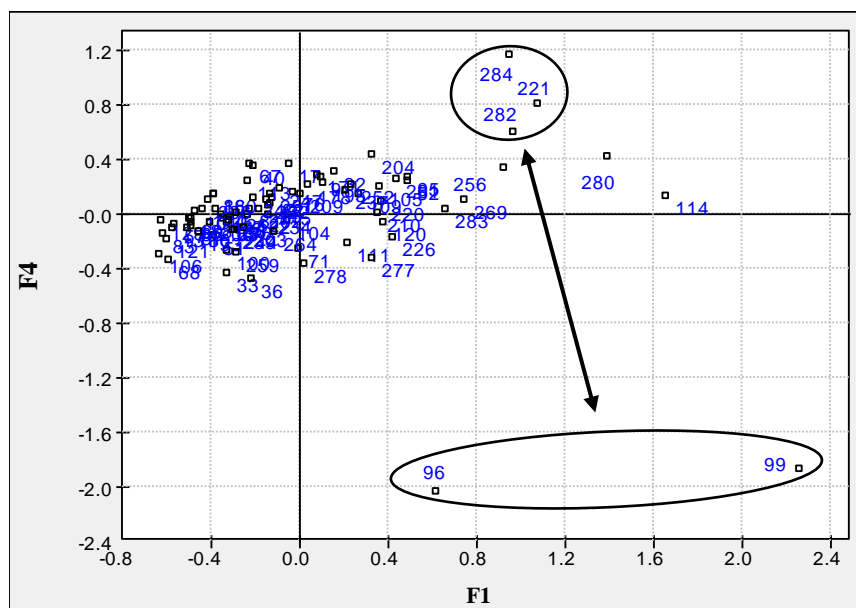


Figura 25 – Projeção dos indivíduos (leia-se pontos de amostragem) no terceiro plano fatorial (F1, F4). Interpretação ao longo do eixo F4.

Da projeção dos indivíduos no terceiro plano fatorial, é possível identificar, ao longo do eixo F4 (onde se projeta a variável Zn), dois *clusters* de pontos. Um que inclui os pontos de amostragem com as mais elevadas concentrações em Zn e um segundo *cluster* que apresenta

os pontos com concentrações de Zn mais baixas. Na Figura 25 encontra-se na parte superior da figura, o grupo de pontos que apresentam concentrações em Zn mais baixas. Na parte inferior da figura encontra-se o grupo de pontos cujas concentrações são mais elevadas em Zn. A análise da localização dos pontos realçados pela projeção dos indivíduos no terceiro plano fatorial (ao longo do eixo F4), permitiu concluir que os pontos de amostragem realçados no grupo superior da figura se encontram no centro da cidade. Os pontos de amostragem destacados no grupo inferior, que relaciona os pontos de amostragem com maior concentração em Zn, estão localizados no lado Este da cidade. O reduzido número de pontos em ambos os grupos assinalados, indicia ocorrência pontuais das fontes de contaminação, sem caráter contínuo e envolvente na zona onde se localizam os pontos de amostragem assinalados.

CAPITULO 6 – TRATAMENTO GEOESTATÍSTICO DOS DADOS

6.1. – Considerações gerais.

A geoestatística é uma ciência derivada da estatística, com origem na década de sessenta, e cuja finalidade é o estudo de funções aleatórias e estimação de fenómenos naturais, criando um modelo espacial representativo da realidade dos fenómenos, a partir de observações discretas. Inicialmente dirigida ao estudo dos problemas mineiros, a primeira publicação surge em 1951 por Daniel G. Krige, engenheiro de minas, e o estatístico H. S. Sichel, sobre a estimação de reservas nas minas da África do Sul (Hengl, 2009). Rapidamente as técnicas geoestatísticas ganharam estatuto no mundo científico revelando toda a sua aplicabilidade prática em áreas tão diversas como a geologia, a geoquímica, a cartografia, os recursos florestais e piscícolas, a biologia, a hidrogeologia, a ecologia, o ambiente, etc. (Góis, 1993; Lopes, 2013).

Todas estas áreas apresentam fenómenos cujas variáveis dependem fortemente da sua localização espacial, sendo por esta razão denominadas variáveis regionalizadas (VR). No entanto, esta dependência não é determinista, não parece que possa ser caracterizada apenas com base em critérios genéticos e naturalistas; existem dois aspetos: um aleatório, que reflete a variação imprevisível de um ponto para outro no espaço, e outro estrutural, traduzindo as ligações (correlações) existentes entre os diversos pontos do campo onde o fenómeno natural ocorre.

O presente trabalho aplica técnicas geoestatísticas aos dados obtidos durante a campanha de amostragem, com o intuito de determinar a dispersão espacial dos metais pesados nos solos urbanos da cidade do Porto. Dentro deste tema existem já alguns estudos realizados em diversos países, assinalam-se os trabalhos mais semelhantes: na Europa por Lado (Lado *et al.*, 2008), na Itália em Cosenza-Rende (Guagliardi *et al.*, 2012), na Polónia em Poznan (Grzebisz *et al.*, 2002), no Irão em Ahwaz (Hani *et al.*, 2014) e em Hamedan (Krami *et al.*, 2013), na China em Weinan (Li e Feng, 2012; Li, 2010)

Este capítulo segue a metodologia clássica da geoestatística, ou seja, primeiramente é feita a análise estrutural dos dados iniciais, seguida da estimação por krigagem ordinária e finalmente é apresentada a representação espacial.

6.2. – Análise estrutural.

Considerando que a contaminação é uma variável aleatória ($Z(x_i)$) e que depende da coordenada espacial (x_i) que a localiza no domínio espacial G , correspondente ao concelho do Porto, pode definir-se a VR contaminação.

O modelo geoestatístico toma $Z(x_i)$ como uma realização particular de uma função aleatória $Z(x)$ sobre a qual é possível assumirem-se diversos graus de estacionariedade. A estacionariedade dos dois primeiros momentos da função aleatória resulta da hipótese de estacionariedade da média (Eq. 12), que considera constante a esperança matemática em todo o espaço G , e da hipótese de estacionariedade da covariância (Eq. 13), que implica que a covariância espacial centrada da contaminação entre dois pontos separados por um vetor distância \vec{h} , $Z(x_i)$ e $Z(x_i + \vec{h})$, apenas depende de \vec{h} .

$$E[Z(x_i)] = m(x_i) = m \quad \forall x_i \in G \quad (Eq. 12)$$

$$Cov[Z(x_i + \vec{h}), Z(x_i)] = E[Z(x_i + \vec{h}), Z(x_i)] - m^2 = Cov(\vec{h}) \quad \forall x_i \in G \quad (Eq. 13)$$

Impondo agora a estacionariedade de 2ª ordem aos acréscimos espaciais (\vec{h}) da função aleatória obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta(\vec{h}) &= Z(x_i + \vec{h}) - Z(x_i) \quad \forall x_i \in G \\ E[\Delta(\vec{h})] &= 0 \\ E[\Delta(\vec{h})]^2 &= 2\gamma(\vec{h}) \end{aligned} \quad (Eq. 14)$$

A Eq. 14 traduz a variância dos incrementos \vec{h} da VR, sendo que $\gamma(\vec{h})$ se define como função semivariograma, comumente designada por variograma, é um instrumento básico da geoestatística na deteção da estrutura espacial de uma VR.

$$\gamma(\vec{h}) = \frac{1}{2} E \left\{ \left[(Z_{x_i + \vec{h}}) - Z(x_i) \right]^2 \right\} \quad (Eq. 15)$$

No entanto a relação anterior implica o conhecimento de todos os valores da VR em todos os pontos de G, o que é impraticável na grande maioria dos casos. Assim visto este é construído pela diferença média quadrática dos N pares de pontos distanciados de que, por norma, somente se tem acesso aos valores da VR em N pontos é necessário recorrer ao variograma experimental (Eq. 16), \vec{h} .

$$\gamma(\vec{h}) = \frac{1}{2N} \cdot \sum_{i=1}^N [Z(x_i + \vec{h}) - Z(x_i)]^2 \quad (Eq. 16)$$

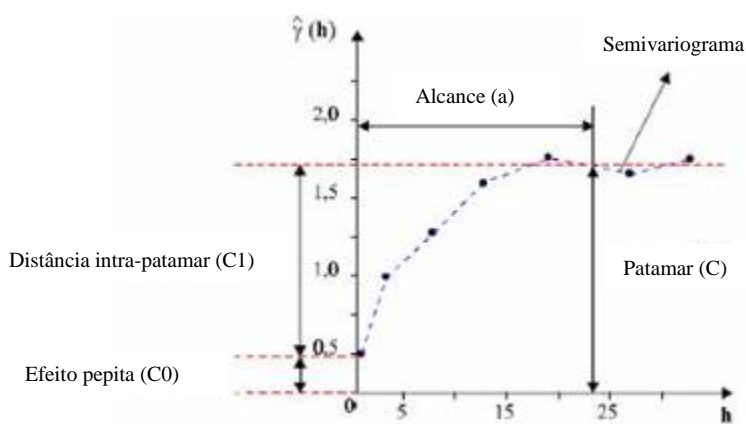


Figura 26 – Esquema de um semivariograma (adaptado de Lopes, 2013).

A Figura 26 representa esquematicamente os parâmetros que caracterizam um semivariograma. O alcance (a) traduz a distância a partir da qual as amostras se tornam independentes, ou seja, deixam de estar espacialmente correlacionadas. Corresponde à noção de “área de influência” refletindo o grau de homogeneização entre as amostras, tal que, quanto maior for o alcance, maior é a distância de correlação entre as amostras. O efeito de

pepita (C_0) é o valor da ordenada na origem do semivariograma, idealmente seria nulo, no entanto quando existe, atribui-se este valor à eventual presença de descontinuidades do variograma para distâncias menores do que a menor distância entre amostras, ou pode também resultar da existência de possíveis erros de medição. A existência de um efeito de pepita indica a possibilidade de existir uma elevada variabilidade à pequena escala. O patamar (C) é o valor da ordenada do variograma correspondente ao alcance, este valor pode ser associado à variância dos dados da VR em estudo. A distância intrapatamar (C_1) corresponde à diferença entre o patamar (C) e o efeito pepita (C_0) (Lopes, 2013).

Nesta dissertação a análise estrutural dos dados recolhidos na campanha de amostragem, foi realizada com recurso ao *software* Surfer 13.

Os variogramas experimentais foram construídos para todos os elementos em estudo, testando diferentes intervalos na pesquisa dos pares de pontos correlacionados espacialmente e diferentes direções de modo a detetar a direção de maior continuidade e anisotropias. A pesquisa foi feita com tolerância 30° e direções intervaladas de 10° seguida do ajuste dos parâmetros e dos modelos teóricos. Tal como a *praxis* geoestatística consagra, o ajuste dos modelos teóricos aos variogramas experimentais, não segue qualquer critério automático de ajuste, é antes feito pelo investigador, de forma manual considerando todo o conhecimento naturalista intrínseco aos fenómenos em estudo.

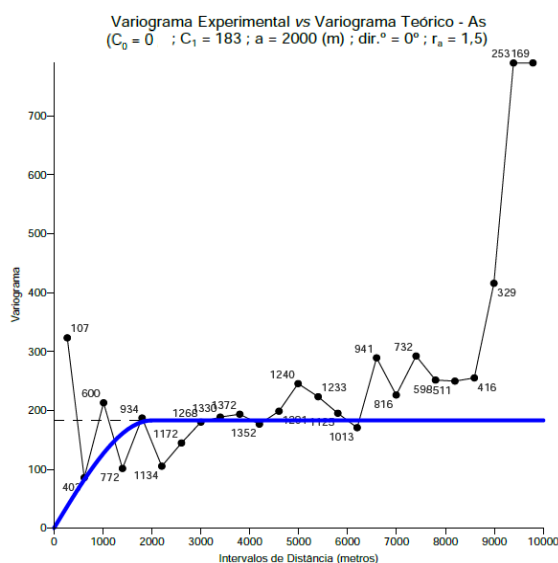


Figura 27 – Variograma Experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento As.

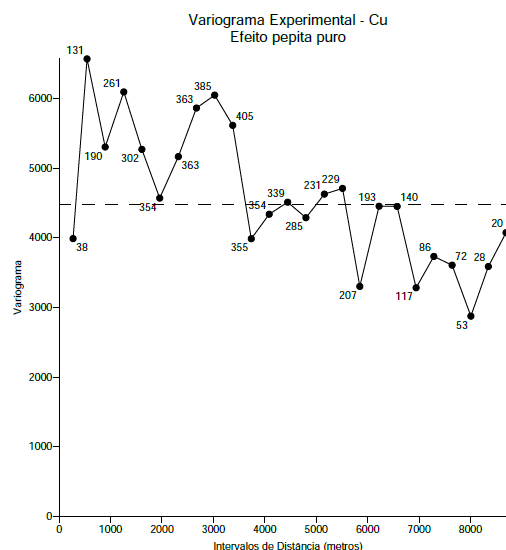


Figura 28 – Variograma Experimental para o elemento Cu - Efeito pepita puro

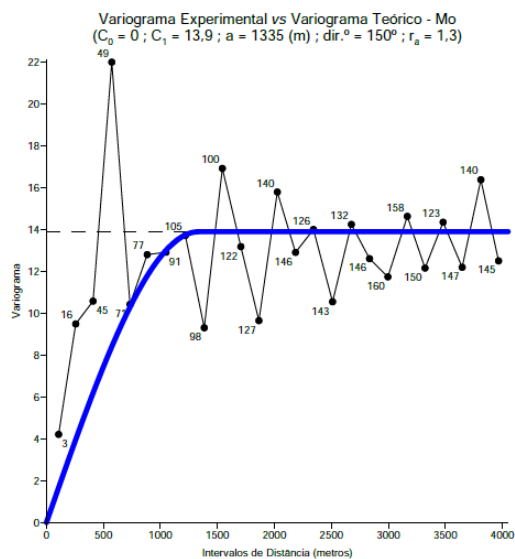


Figura 29 – Variograma Experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Mo.

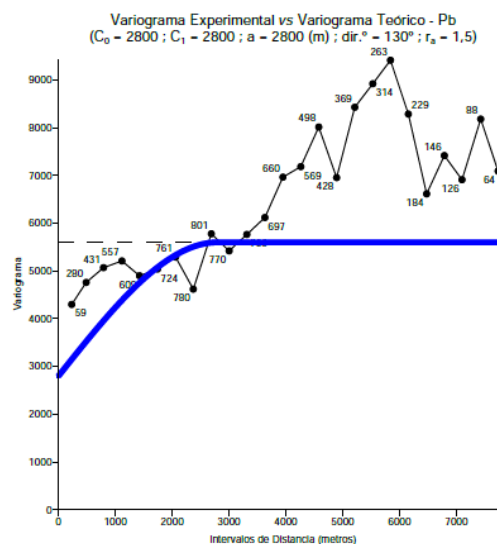


Figura 30 – Variograma Experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Pb.

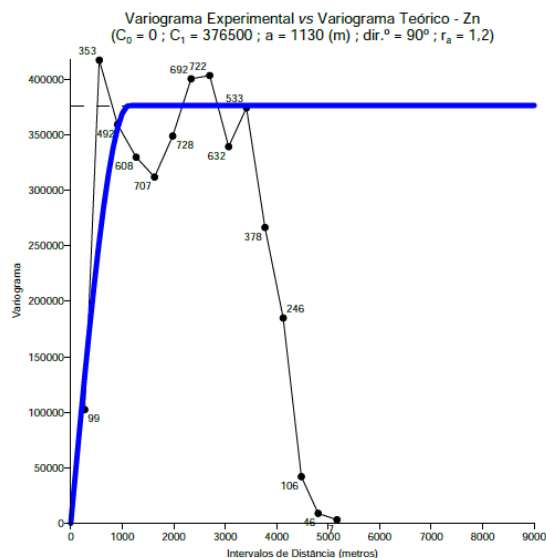


Figura 31 – Variograma Experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Zn.

Tabela 14 – Análise Estrutural: Variogramas teóricos

	As	Cu	Mo	Pb	Zn
Modelo	Esférico	Efeito pepita puro	Esférico	Esférico	Esférico
Alcance (a)	2000	---	1335	2800	1130
Efeito Pepita (C0)	0	---	0	2800	0
Dist. Intra-patamar (C1)	183	---	13.9	2800	376500
Dir. Principal de Anisotropia	0	---	150	130	90
Razão de Anisotropia	1.5	---	1.3	1.5	1.2

Da análise dos variogramas anteriores e da Tabela 14, é possível tecer algumas considerações:

- O modelo esférico ajusta todos os variogramas experimentais, à exceção do variograma experimental do elemento Cu. Este variograma apresenta um comportamento completamente aleatório (ruído branco), ou seja, não tem correlação espacial e por isso não se ajusta a nenhum modelo;
- Definindo o alcance como a distância a partir da qual as amostras se tornam independentes, os alcances dos modelos ajustados, que se encontram entre o 1130 e os 2800 metros, demonstram que existe correlação espacial entre os valores da variável contaminação na cidade do Porto;
- O efeito pepita (C_0) apenas apresenta valor para o variograma experimental do elemento Pb, sendo 50% do valor do patamar ($C = C_0 + C_1$). Isto indica que para os elementos As, Mo e Zn existe uma fraca variabilidade da contaminação à pequena escala, enquanto que para o Pb a variabilidade é significativa;
- A análise variográfica em diferentes direções demonstrou a existência de uma anisotropia geométrica para todos os elementos, sendo que a razão de anisotropia varia entre 1,2 e 1,5. As direções principais de anisotropia encontram-se no primeiro e segundo quadrantes.
- O modelo que ajusta os variogramas experimentais é o modelo esférico, este modelo apresenta um comportamento linear junto à origem e é descrito pela expressão Eq.17.

$$\gamma(h) = \begin{cases} C \cdot \left[1.5 \cdot \frac{h}{a} - 0.5 \cdot \frac{h^3}{a^3} \right] & h \leq a \\ C & h > a \end{cases} \quad (Eq. 17)$$

6.3. – Estimação.

Seguindo a metodologia geoestatística, após a análise estrutural há que proceder à estimação dos locais não amostrados e é no contexto da geoestatística que o conceito de “estimação” traduz a avaliação de uma grandeza desconhecida partindo da informação pré-existente.

Assim sendo, utilizando os parâmetros dos modelos ajustados, procedeu-se à krigagem dos valores. A krigagem foi desenvolvida por Georges Matheron a partir dos trabalhos de D. G. Krige, pioneiro na aplicação de técnicas estatísticas em ambiente mineiro. O termo que define este método (krigagem) constitui uma homenagem ao seu criador. O processo de estimação de valores considera os valores das amostras, previamente registadas na campanha de amostragem, adjacentes ao valor a estimar. Esta estimação está dependente da análise variográfica, ou seja, dos parâmetros do modelo teórico ajustado. Este método de estimação é considerado com sendo do tipo BLUE (Best Linear Unbiased Estimator), ou seja, que apresenta estimativas não enviesadas e com minimização da variância de estimação associado ao valor a estimar (Isaaks, 1989). A estimativa geoestatística apresenta uma qualidade francamente superior quando comparada com os métodos de interpolação numérica, esta diferença provem da consideração do variograma na estimação geoestatística. O uso da função variograma permite identificar e considerar as anisotropias existentes na VR.

Os pontos são estimados através da combinação linear ponderada das amostras disponíveis. A equação seguinte traduz este processo:

$$Z^*(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i) \quad (Eq. 18)$$

Em que:

- n é o número de amostras disponíveis de $Z(x)$ envolvidas na estimação de $Z^*(x_0)$.
- λ_i representa os pesos associados a cada valor amostrado de $Z(x_i)$.

O conjunto de pesos varia consoante o ponto a estimar e as diferentes localizações, uma vez que a distância e direção entre o ponto a estimar e os valores amostrados também variam. Tal como se referiu anteriormente, este método de estimação é do tipo BLUE, garantindo uma estimação não tendenciosa e cuja variância é mínima. A condição de não enviesamento da estimação é assegurada pela obrigação da soma dos pesos das amostras ser igual a 1, como evidencia a Eq. 19 (Isaaks, 1989; Lopes, 2013).

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = 1 \quad (Eq. 19)$$

Confirmada a condição anterior, verifica-se a segunda condição, variância da estimativa mínima, apresentada na seguinte equação.

$$Var [Z^*(x_0) - Z(x_0)] = \text{mínimo} \quad (Eq. 20)$$

Finalmente, após a validação das duas condições é introduzido o multiplicador de Lagrange (μ) na dedução das equações de krigagem, sendo que o sistema de krigagem resultante apresenta-se na Eq. 21 e a variância de estimação na Eq. 22.

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \gamma(x_i, x_j) + \mu = \gamma(x_i, x_j) \quad (Eq. 21)$$

$$\sigma_E^2 = \mu + \sum \lambda_i \gamma(x_i, x_0) \quad (Eq. 22)$$

Este sistema admite apenas uma solução para os n pesos e um multiplicador de Lagrange.

A matriz A representa as covariâncias das amostras, b é o vetor das covariâncias do ponto a estimar e λ é o vetor que contem os pesos λ_i e o multiplicador de Lagrange.

$$A\lambda = b \quad (Eq. 23)$$

A matriz dos pesos é calculada por:

$$\lambda = A^{-1}b \quad (Eq. 24)$$

A é uma matriz simétrica $(n + 1) \times (n + 1)$ quando utilizada para derivar os pesos de krigagem, acrescenta-se uma coluna e uma linha extra para garantir que a soma dos pesos é igual a 1 (Hengl, 2009). A sua diagonal principal é igual a zero ou igual ao valor do efeito pepita. Os valores das matrizes A e b dependem do multiplicador de Lagrange introduzido (Lopes, 2013).

$$A = \begin{bmatrix} \gamma(x_1, x_1) & \gamma(x_1, x_2) & \dots & \gamma(x_1, x_n) & 1 \\ \gamma(x_2, x_1) & \gamma(x_2, x_2) & \dots & \gamma(x_2, x_n) & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \gamma(x_n, x_1) & \gamma(x_n, x_2) & \dots & \gamma(x_n, x_n) & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \dots \\ \lambda_n \\ \mu \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} \gamma(x_1, x_0) \\ \gamma(x_2, x_0) \\ \dots \\ \gamma(x_n, x_0) \\ 1 \end{bmatrix} \quad (Eq. 25)$$

Este sistema é resolvido para cada estimativa de Z^* e para cada variação do número de amostras envolvidas no processo de estimação.

Todos os cálculos envolvidos no processo de estimação foram efetuados com recurso ao *software* Surfer 13.

Visto que os dados amostrados de Cu não se ajustam a um modelo variográfico, não é possível aplicar as técnicas de estimação por krigagem a este elemento. Assim sendo, foi estimado por meio de um método determinístico de interpolação univariado, o método do inverso do quadrado da distância apresentado na equação seguinte obtida de Mello, (Mello *et al.*, 2003):

$$Z^*(x_0) = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{d_i^2} \cdot x_i \right)}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{d_i^2} \right)} \quad (Eq. 26)$$

em que:

- $Z^*(x_0)$ é o ponto a estimar;
- x_i é o valor da amostra;
- d_i é a distância euclidiana o ponto amostrado e o ponto estimado.

Estes procedimentos permitiram aumentar substancialmente o número final de pontos como se pode verificar na Tabela 15.

Tabela 15 – Número de pontos obtidos por estimação.

	Nº de pontos iniciais	Grelha	Nº de pontos finais estimados
As	268	45 linhas x 100 colunas	4500
Cu	157	47 linhas x 100 colunas	4700
Mo	159	43 linhas x 100 colunas	4300
Pb	284	45 linhas x 100 colunas	4500
Zn	284	45 linhas x 100 colunas	4500

Tabela 16 – Estatísticos descritivos dos pontos obtidos por estimação.

	As	Cu	Mo	Pb	Zn
Mínimo	8.81	27.78	11.06	45.77	18
Máximo	196.25	342.34	30.55	222.47	4458.25
Intervalo	187.44	314.56	19.49	176.7	4440.25
Média	23.48	88.66	16.82	86.35	316.18
Mediana	22.21	85.89	16.53	73.03	226.81
Variância	56.17	474.32	6.37	1278.71	117889.5
Desvio Padrão	7.49	21.78	2.52	35.76	343.35
Coef. Variação	0.32	0.25	0.15	0.41	1.09
Coef. Assimetria	5.39	2.78	1.2	1.66	5.31
Curtose	86.01	20.57	5.36	5.26	45.51

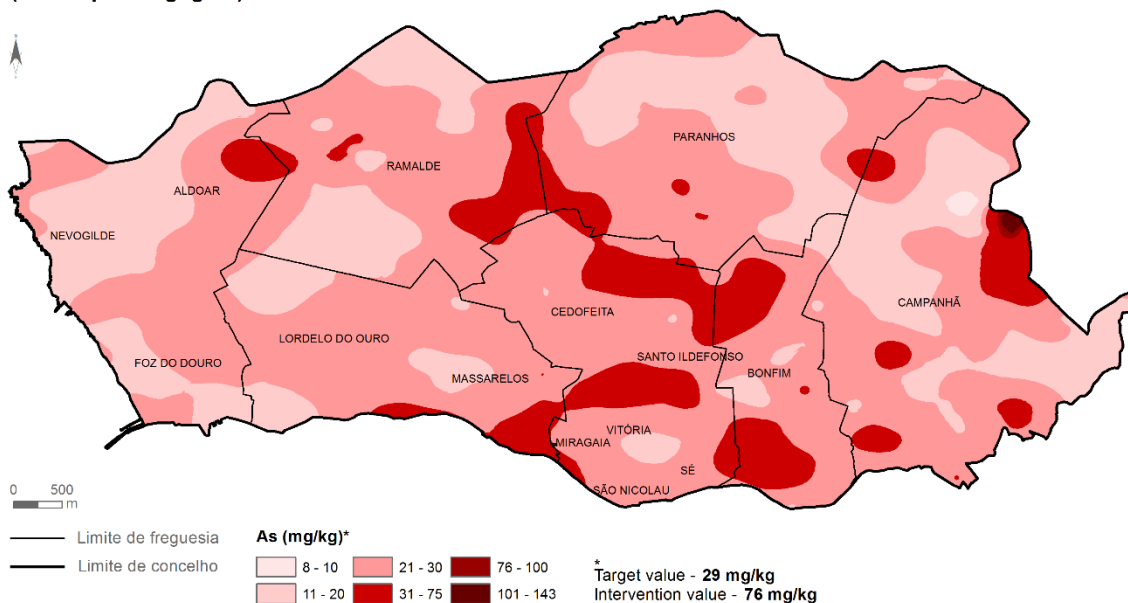
Da análise da Tabela 16 e da Tabela 10 é possível concluir que os pontos resultantes do processo de estimação se assemelham aos pontos amostrados. Verifica-se a existência de algum efeito de subestimação (comum em processos de estimação por krigagem onde se verifica a suavização dos valores extremos) tendo o valor mínimo aumentado para o elemento Pb e o valor máximo diminuído para o elemento Cu e o elemento Zn. Todavia, em média, os valores estimados são muito semelhantes aos valores iniciais.

6.4. – Representação espacial.

Finalmente, com base nos resultados obtidos anteriormente, é possível a representação gráfica dos *outputs* tendo como suporte geográfico a planta da cidade do Porto. Os mapas que se seguem apresentam a distribuição espacial dos metais pesados considerados mais relevantes no contexto ambiental, Arsénio, Cobre, Molibdénio, Chumbo e Zinco respetivamente. A escala está de acordo com os valores limite imposto pela legislação holandesa. Estas representações gráficas foram criadas com a colaboração da MAPIS (Mapping Intelligent Solutions, Lda) tendo por base todo o tratamento geoestatístico anteriormente efetuado e a informação (todo os valores medidos e estimados) que daí resultou.

Para uma análise mais pormenorizada reproduzem-se no Anexo 5, com maior dimensão, todos os mapas com a distribuição espacial dos elementos estudados, bem como os mapas com a distribuição dos elementos não incluídos no corpo deste trabalho.

**Distribuição espacial do Arsénio no concelho do Porto
(obtida por Krigagem)**



Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raios-X (Innov-X), 2016;
Carta Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPIS - Mapping Intelligent Solutions, Lda, 2016.

Figura 32 – Representação gráfica da distribuição espacial do As.

A Figura 32 apresenta a distribuição espacial do As no concelho do Porto, da sua análise é possível retirar algumas conclusões:

- Verifica-se que em grande parte da cidade, particularmente na zona oeste (Foz do Douro, Lordelo do Ouro e Nevogilde), a concentração de As no solo se encontra abaixo do *target value* (29 mg/kg). Destaca-se que é nas zonas mais centrais da cidade, que ocorrem a maioria das áreas cuja concentração de As no solo aumenta para valores superiores a 29 mg/kg e inferiores a 76 mg/kg (*intervention value*). Tal como se tinha perspetivado no capítulo 5, na análise dos estatísticos descritivos dos dados de As, é agora possível identificar, na Figura 32, a existência de uma das situações pontuais referidas. Somente em dois locais de amostragem a concentração ultrapassa os 76 mg/kg: um dos pontos está localizado a Sul do Porto, na freguesia de Bonfim, no cruzamento da Avenida Rodrigues de Freitas com a Rua do Barão de S.

Cosme (com concentração 76,3 mg/kg em As) e outro a Este da cidade, na freguesia de Campanhã, no cruzamento da rua S. Roque da Lameira com a rua de Antero Antunes Albuquerque (com concentração 203 mg/kg em As). Na representação gráfica da dispersão espacial do As, identifica-se claramente uma zona acima do *intervention value*, a Este, devida a esta situação pontual. No entanto, a Sul, tendo em conta que o valor registado ultrapassa ligeiramente o valor limite e devido aos efeitos de subestimação derivados do processo de estimação, esta situação não tem tanta expressão.

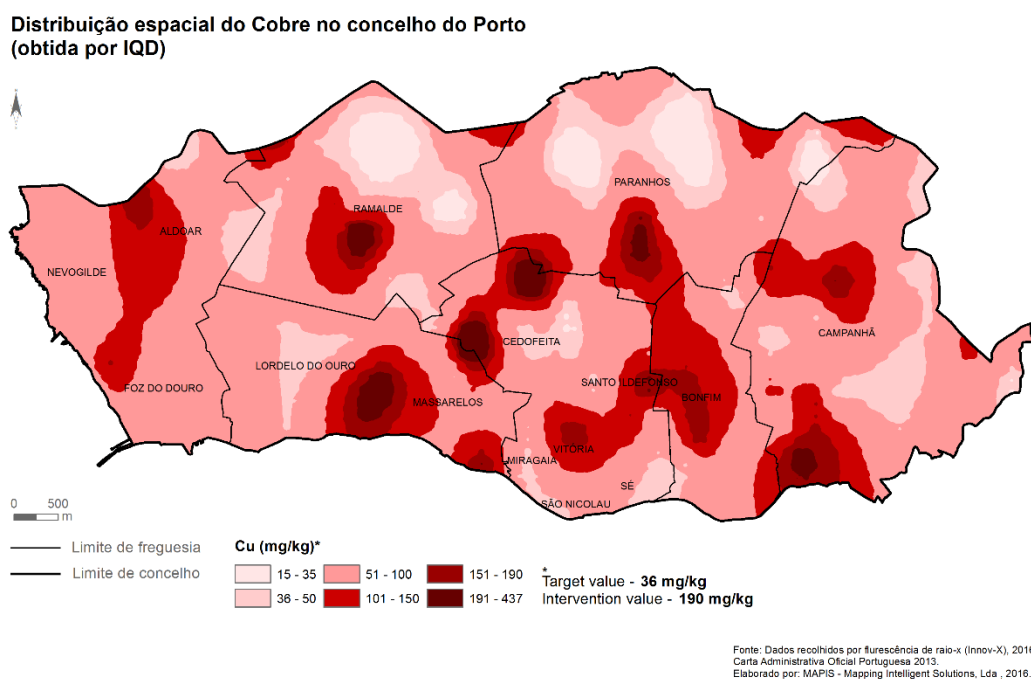


Figura 33 – Representação gráfica da distribuição espacial do Cu.

Da análise da Figura 33 é possível verificar que a concentração de Cu no solo da cidade do Porto é, na grande maioria, superior ao *target value* (36 mg/kg). Os locais cuja concentração é inferior a este indicador encontram-se no limite norte da cidade, nomeadamente nas freguesias de Paranhos e Ramalde. É possível identificar diversas zonas onde a concentração ultrapassa o valor do *intervention value* (190 mg/kg), sendo que estas se encontram, maioritariamente, nas freguesias centrais da cidade. Os três pontos de amostragem com a concentração registada mais elevada localizam-se (por ordem crescente) na Rua do Campo

Alegre, no cruzamento da Rua da Constituição com a Rua de Serpa Pinto e na Praça de Mouzinho de Albuquerque.

Verifica-se a existência de uma relação entre as zonas de elevada concentração no solo de Cu e as zonas de tráfego intenso da cidade. Na freguesia de Paranhos, a zona que apresenta as concentrações em Cu mais elevadas situa-se sobre o “nó” do acesso à VCI (Via de Cintura Interna), o mesmo ocorre na freguesia de Ramalde, no “nó” da zona industrial (VCI), na união de freguesias de Lordelo do Ouro e Massarelos, no acesso à ponte da Arrábida e na freguesia de Campanhã, no acesso à ponte do Freixo. Outra evidência deste fenómeno consiste no facto da Praça de Mouzinho de Albuquerque (comummente denominada por rotunda da Boavista) registar a concentração mais elevada de toda a cidade.

Uma possível explicação para a presença deste contaminante nestes locais, reside no facto dos travões automóveis libertarem cobre durante a sua vida útil, confirmando que as emissões provenientes desta fonte são significativas, tal como se referiu anteriormente no capítulo 3.

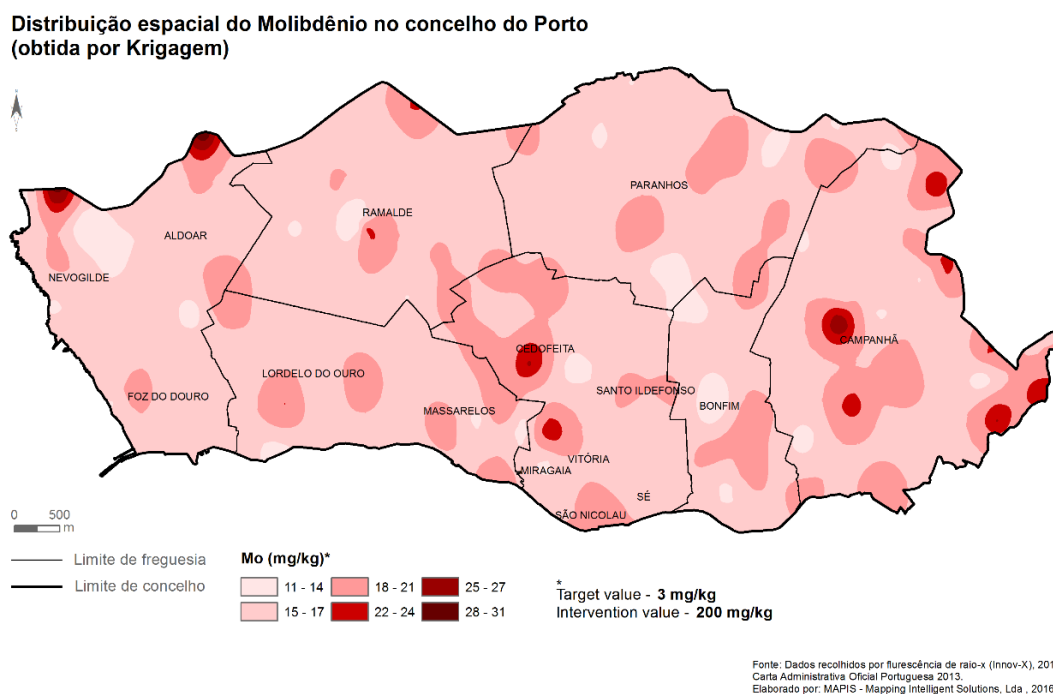


Figura 34 – Representação gráfica da distribuição do Mo.

A Figura 34 apresenta a distribuição espacial do Mo no concelho do Porto, e a sua observação permite constatar que em nenhum local a concentração de Mo no solo foi superior ao

intervention value (200 mg/kg). Há que destacar que os pontos que registaram as mais elevadas concentrações não ultrapassam os 31 mg/kg, permanecendo significativamente abaixo do valor limite. No entanto, verifica-se que, em toda a cidade, a concentração de Mo é superior ao *target value* (3 mg/kg). É necessário realçar que o aparelho de medição apenas detetou a presença deste elemento em 159 pontos, sendo possível inferir que nos restantes 125 locais de amostragem, a concentração em Mo seria inferior ao limite de deteção do aparelho. A concentração mínima detetada foi de 10 mg/kg que, ainda assim, considerando o *target value* de 3mg/kg, é um valor que merece alguma atenção. Deste modo, por insuficiência do aparelho de medição, não foi possível determinar com exatidão a existência ou não, de locais em que a concentração de Mo no solo era inferior a 3 mg/kg.

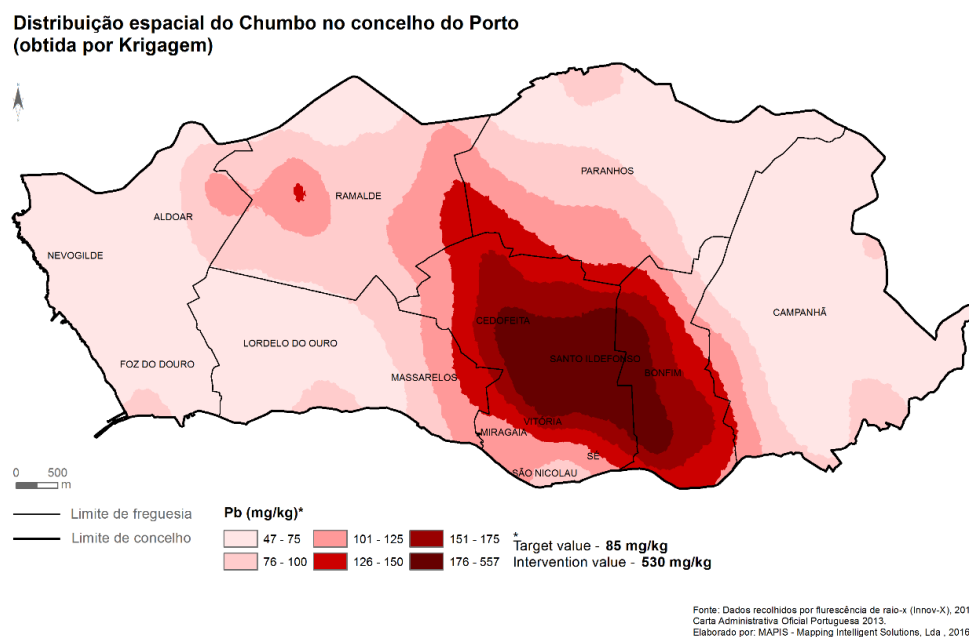


Figura 35 – Representação gráfica da distribuição do Pb.

A observação da Figura 35, que representa a distribuição espacial do Pb no concelho do Porto, permite, de imediato, identificar uma grande mancha de contaminação em Pb na zona central do Porto, coincidente com o velho casco urbano da cidade. Verifica-se a existência de um claro contraste entre estas freguesias centrais (união de freguesias de Cedofeita, Santo Ildefonso, Sé, Miragaia, São Nicolau e Vitória e a freguesia de Bonfim) e as restantes

freguesias à exceção da freguesia de Ramalde. Constata-se que as zonas periféricas da cidade (Campanhã, Nevogilde, Foz do Douro e Lordelo do Ouro) apresentam, no solo, concentrações de Pb inferiores a 85 mg/kg (target value).

Os pontos cuja concentração foi mais elevada registaram-se no cruzamento da Avenida Rodrigues de Freitas com a Rua do Barão de S. Cosme, no cruzamento da Rua de Santa Catarina com a Rua da Fontinha e no cruzamento da Rua de Ceita com a Rua José Falcão, no entanto apenas um destes locais (cruzamento da Avenida Rodrigues de Freitas com a Rua do Barão de S. Cosme) registou um valor (ligeiramente) superior ao intervention value (530 mg/kg).

Não se encontra uma explicação para esta grande “mancha” central no mapa que apresenta a ocupação atual do solo (*vide* Figura 9), atualmente é uma zona de tecido urbano contínuo, no entanto, outrora estas freguesias centrais da cidade foram palco da revolução industrial. Tendo existido, tal como se referiu no capítulo 2, diversas indústrias que podem agora ser consideradas como as possíveis fontes da contaminação que se verifica. O tráfego automóvel atual, apesar de ter maior volume que no passado, não parece ter grande influência, pois, o mapa da rede viária atual (Figura 11) também não oferece uma explicação viável para a distribuição espacial observada. Assim a evolução da tecnologia automóvel aparenta ser eficaz na remoção das partículas de Pb dos gases de escape resultantes da combustão. O tráfego automóvel desregulado (gasolina com aditivos de Pb; inexistência de filtros para os gases da combustão) do passado poderá talvez ser apontado como uma outra possível fonte. Verifica-se que na freguesia de Ramalde, na zona industrial, existe um local (ponto 123 na rua Delfim Ferreira) onde a concentração no solo de Pb é significativamente mais elevada que nas suas redondezas. No entanto trata-se de uma situação pontual isolada visto que os registos obtidos nas zonas envolventes não corroboram esta concentração tão elevada. Este caso isolado e as condições em que foi obtido ao seu registo pode estar a deturpar, por excesso, a representação espacial das concentrações de Pb nas áreas adjacentes ao ponto medido.

**Distribuição espacial do Zinco no concelho do Porto
(obtida por Krigagem)**

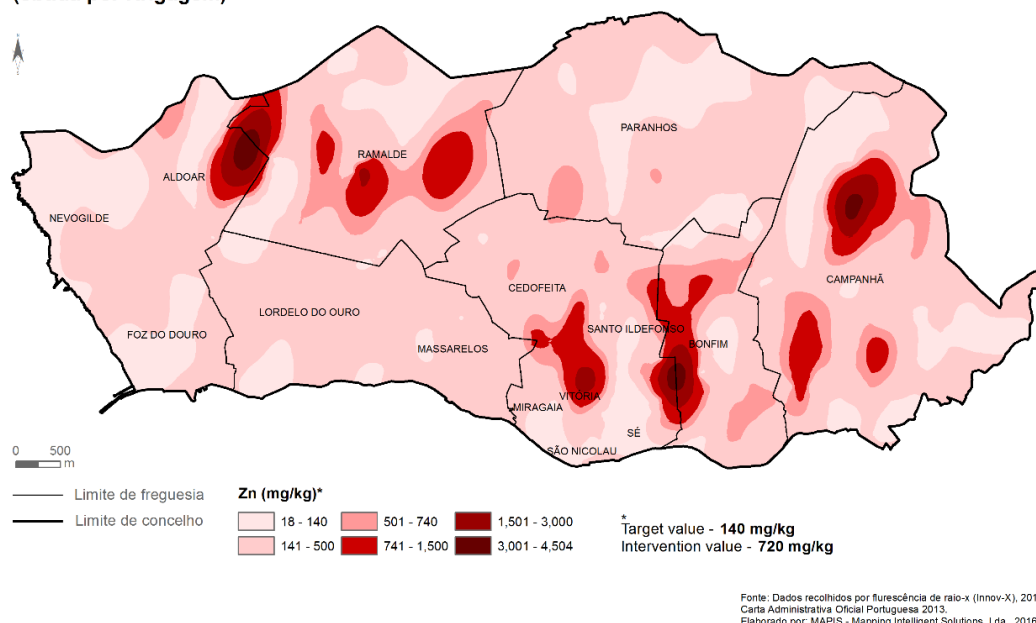


Figura 36 – Representação gráfica da distribuição espacial do Zn.

Na Figura 36 apresentam-se os resultados da representação espacial da concentração de Zn no solo do concelho do Porto. É possível verificar que a freguesia de Paranhos, a união de freguesias de Lordelo do Ouro e Massarelos, a zona de Nevogilde e Foz do Douro apresentam as mais baixas concentrações em zinco. É na zona de Aldoar, na freguesia da Campanhã, na freguesia de Bonfim e na união de freguesias de Cedofeita, Santo Ildefonso, Sé, Miragaia, São Nicolau e Vitória que se encontram os locais mais contaminados. O *intervention value* (720 mg/kg) é ultrapassado em onze locais de amostragem sendo que destes, um regista uma concentração três vezes superior ao limite (cruzamento da Rua de Ceita com a Rua José Falcão), outro regista uma concentração sete vezes superior (cruzamento da Rua Fernandes Tomás com a Rua D. João IV) e outro regista uma concentração oito vezes superior (Rua do Lidador). Os mapas apresentados nas Figuras 5 e 9 não apresentam justificações imediatas para o fenómeno em causa. Verifica-se que tanto os locais mais contaminados como os locais cuja concentração em Zn se mantêm inferior ao *target value*, estão localizados, maioritariamente, em zonas de atual tecido urbano e, geologicamente, sobre o granito do Porto.

Da análise conjunta das Figuras 32, 33, 34, 35 e 36 é possível constatar que a zona centro da cidade do Porto, união de freguesias de Cedofeita, Santo Ildefonso, Sé, Miragaia, São Nicolau e Vitória e a freguesia de Bonfim, reúne (em locais distintos) concentrações elevadas em todos cinco contaminantes estudados.

Verifica-se também que existe, na zona limite entre Aldoar e a freguesia de Ramalde, uma elevada contaminação de Zn “coincidente” com uma contaminação de As. Para este facto sugere-se uma possível interpretação assente no facto deste local ter um passado de agricultura. Na Tabela 4 verifica-se que tanto os pesticidas como os fertilizantes são fontes de As e Zn, esta informação aliada ao passado rural da zona, sugere que esta contaminação pode ser consequência das atividades agrícolas do passado.

A zona industrial do Porto apresenta, no solo, concentrações superiores aos *target values* dos cinco elementos analisados. Sendo que no caso particular do Cu, a concentração ultrapassa mesmo o seu *intervention value*.

As zonas mais periféricas da cidade, nomeadamente Foz do Douro, Nevogilde, Lordelo do Ouro e a zona norte da freguesia de Paranhos, aparentam ser as zonas cujo solo apresenta menores concentrações nos cinco metais pesados estudados. A este facto não deve ser estranho a menor densidade urbana destas freguesias, a presença de dois dos quatros grandes espaços verdes da cidade (parque da Cidade, jardins de Serralves e parque da pasteleira) e a própria morfologia urbana desta zona da cidade.

Verifica-se que os locais em que as concentrações em Mo são mais elevadas, não são coincidentes com as elevadas concentrações de nenhum outro elemento, confirmando que o Mo não se apresenta positivamente correlacionado com os restantes elementos, tal como foi determinado na ACP, no capítulo 5.

CAPITULO 7 – CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS.

7.1. – Conclusões.

Para além das conclusões parcelares que foram apresentadas ao longo dos capítulos e subcapítulos deste trabalho, procura-se agora enunciar as principais conclusões deste trabalho.

Uma primeira consideração final acerca deste trabalho alerta para as potencialidades evidenciadas pela metodologia proposta, para a aplicabilidade e eficácia das técnicas utilizadas, quando utilizada no tipo de fenómenos em estudo.

Salienta-se que nunca um estudo da envergadura do agora apresentado (refere-se nomeadamente a elevada densidade da malha de amostragem e o pioneirismo no estudo de alguns dos metais analisados) foi efetuado, tanto quanto foi possível averiguar, para a cidade do Porto.

Um dos aspetos mais importantes desta tese residiu no facto de, pela primeira vez, ser possível, com alguma representatividade, efetuar um diagnóstico da situação atual no que respeita à dispersão espacial de alguns metais pesados na cidade do Porto.

Em termos da dispersão espacial dos elementos analisados, uma primeira grande conclusão (entenda-se aquela que se poderia invocar como a mais geral das evidências deste trabalho) baseia-se no facto de existir uma clara divisão entre as zonas Ocidental e Oriental da cidade, com particular evidência nesta última para o velho casco urbano. A zona Oriental da cidade, aquela que apresenta na maioria das situações analisadas os valores mais elevados da concentração dos elementos, parece ser “vítima” do seu passado de intensa industrialização, da configuração do seu antigo sistema viário e habitacional, das características geomorfológicas do seu tecido urbano e da sua elevada pressão antropogénica. Em oposição, a frente marítima da cidade, por ter minimizados os condicionalismos apontados, revela as menores concentrações dos elementos estudados.

Para além das evidências atuais, constatáveis pela visualização dos mapas de dispersão dos metais pesados, é possível, retroativamente e considerando um hipotético passivo ambiental induzido pela atividade industrial, avaliar o percurso histórico da industrialização da cidade e desta forma contribuir também um pouco para a história do Porto.

Os resultados obtidos, para além dos inestimáveis contributos que aportam à caracterização ambiental da cidade, permitem ainda complementar o desenvolvimento de eventuais planos de responsabilidade ambiental, servindo de suporte ao estabelecimento de estratégias e políticas ambientais.

Um outro carácter “inovador” associado a esta tese diz respeito à escala e ao contexto em que o trabalho é efetuado. Efetivamente, os estudos desta natureza têm sido, comumente, realizados a outras escalas (escalas regionais), sendo pouco habitual, em Portugal, análises deste tipo em meio urbano.

As análises estatísticas uni-variadas permitiram, para além de uma necessária crítica e pré-processamento dos dados para fases posteriores do tratamento estatístico, uma melhor compreensão acerca do comportamento individual de cada um dos elementos em estudo.

Os resultados que decorrem da aplicação da Análise em Componentes Principais possibilitaram não só a emergência das estruturas relacionais fortes entre as diferentes variáveis em análise, mas também a identificação (pela leitura da projeção das amostras nos planos fatoriais) de locais da cidade com particularidades, em termos de valores exibidos para determinados elementos, que importava esclarecer.

A análise geoestatística, um dos principais desenvolvimentos deste trabalho, permitiu a construção, com maior pormenor, dos mapas de dispersão espacial dos metais estudados. Desta forma, conclui-se esta primeira e preliminar abordagem ao estudo da dispersão espacial de metais pesados em solos urbanos.

Os resultados da ACP e as interpretações que daí decorrem, tal como os *outputs* gráficos que resultaram das aplicações geoestatísticas e respetivas interpretações que estes possibilitam concorrem para as mesmas conclusões o que reforça (metodologias diferentes apontam para a mesma fenomenologia) a validade dos modelos utilizados.

7.2. – Perspetivas Futuras.

“...Penso que só há um caminho para a ciência ou para a filosofia: encontrar um problema, ver a sua beleza e apaixonar-se por ele; casar e viver feliz com ele até que a morte vos separe - a não ser que encontrem outro problema ainda mais fascinante, ou, evidentemente a não ser que obtenham uma solução. Mas, mesmo que obtenham uma solução, poderão então descobrir, para vosso deleite, a existência de toda uma família de problemas-filhos,

encantadores ainda que talvez difíceis, para cujo bem-estar poderão trabalhar, com um sentido, até ao fim vossos dias...” Karl Popper

Tal como refere Popper, existe a consciência que, na investigação científica, o fim de um estudo precipita uma torrente de outros estudos, novas hipóteses que se impõe investigar, novos caminhos que urge trilhar. O estudo da variância de Krigagem que, por manifesta falta de tempo, não foi possível realizar, permitirá fortalecer a validade dos modelos de dispersão espacial obtidos. Neste estudo poder-se-á apontar como perspectivas futuras o uso da co-Krigagem, recorrendo às correlações assinaladas entre os diferentes elementos em estudo e verificar se essas correlações numéricas se traduzem também em correlações espaciais conjuntas.

O uso de técnicas de estatística multivariada no âmbito da Análise Fatorial das Correspondências, permitirá, associar e relacionar a informação quantitativa obtida com informação de outra natureza (por exemplo informação qualitativa respeitante ao uso e tipo do solo) e desta forma construir um modelo interpretativo mais consentâneo com a realidade. A Krigagem da indicatriz, considerando os valores de *target value* e *intervention value* pode igualmente contribuir para uma melhor compreensão da dispersão dos metais pesados no contexto do estudo agora realizado.

Uma imposição que decorre do estudo agora encetado, reside na necessidade de pormenorizar no futuro todas aquelas áreas e/ou locais de amostragem que exibiram elevados valores de concentração dos metais pesados. Por forma a investigar se as zonas de elevadas concentrações são, ou não, fruto de situações pontuais, sugere-se, em trabalhos futuros, a densificação da amostragem em torno dos locais mais afetados.

Importa igualmente tentar sobrepor a história industrial do Porto com os resultados agora obtidos para tentar encontrar eventuais interpretações para os fenómenos de dispersão espacial de metais pesados observados.

Embora a legislação consultada não refira valores limite para os outros metais pesados registados, importa, no futuro, analisar e interpretar as eventuais consequências que advêm da dispersão espacial destes elementos na cidade do Porto.

BIBLIOGRAFIA

AFONSO, Óscar, AGUIAR, Álvaro, (2004) – *Comércio externo e crescimento da economia portuguesa no século XX*, CEMPRE - Centro de Estudos Macroeconómicos e Previsão, Faculdade de Economia da Universidade do Porto.

Agência Portuguesa do Ambiente (2010) – *Guia de boas práticas 2010*. Agência Portuguesa do Ambiente, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2013) – *Priority List of Hazardous Substances 2013*. Atlanta: US Department of Health and Human Services.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2007) – *Public Health Statement for Arsenic*. Atlanta: US Department of Health and Human Services.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2004) – *Public Health Statement for Copper*. Atlanta: US Department of Health and Human Services.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2005) – *Public Health Statement for Zinc*. Atlanta: US Department of Health and Human Services.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2007) – *Public Health Statement for Lead*. Atlanta: US Department of Health and Human Services.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2015) – *Summary data for 2015 Priority List of Hazardous Substances 2013*. Atlanta: US Department of Health and Human Services.

ALLOWAY, Brian (ed.), Heavy Metals in Soils – *Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Environmental Pollution 22, Springer Science+Business Media Dordrecht 2013.

AMARAL, Marco (2013) – *Poluição dos solos por metais pesados na zona urbana de Ponta Delgada: Implicações na saúde pública*. Departamento de Biologia da Universidade dos Açores.

ASCENSO, Raquel, (2011) – *Fluorescência de raios-X no controlo da qualidade de amostras sólidas*. Coimbra, Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

BENZÉCRI, J.P. (1973) – *L'Analyse des Données* (2 Vols.) Paris: Dunod.

Câmara Municipal do Porto (CMP) (2015) – *Relatório sobre o estado do ordenamento do território*. Direção Municipal de Urbanismo, Departamento Municipal de Planeamento Urbano, Divisão Municipal de Planeamento e Ordenamento do Território.

CARDOSO, Raquel (2014) – *The Fate of Contaminants in Urban Soils and Sediments: Novel Assessment and Implications for Risks*. PhD at Manchester Metropolitan University.

CARLON, Claudio; D'ALESSANDRO, Marco; SWARTJES, Frank, (2007) – *Derivation methods of soil screening values in Europe a review and evaluation of national procedures towards harmonization*, European Commission – DG Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Rural, Water and Ecosystem Resources Unit National Institute of Public Health and the Environment, Laboratory of Ecological Risk Assessment.

Chao Su, LiQin Jiang, WenJun Zhang; – *A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques*; Environmental Skeptics and Critics, 2014, 3(2): p.24-38.

CHIBUIKE, G.U., OBIORA, S.C., (2014) – *Heavy metal polluted soils: effect on plants and bioremediation methods*, Editora: Yongchao Liang University of Nigeria, Nsukka, Nigeria.

CORDEIRO, José, (1996) – *Empresas e empresários portuenses na segunda metade do século XIX*, *Análise Social*, Vol. XXXI p. 313-342.

Direção-Geral do Território (DGT) (2015) – *Carta Administrativa Oficial de Portugal*.

ENVIRONMENT AGENCY, (2009a) – *Contaminants in soil: updated collation of toxicological data and intake values for humans. Inorganic arsenic*. Science Report SC050021/SR TOX1. Bristol: Environment Agency. 11p.

FERNANDES, José, (1998) – *Desindustrialização, terciarização e reestruturação territorial, o caso do Porto*, Faculdade de Letras da Universidade do Porto.

FERREIRA, Inácio; M.M.S. (2004) – *Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade*. Universidade de Aveiro.

FIÚZA, António, (2003) – *Aquisição e análise de dados. Texto pedagógico para uma disciplina do 3ºano de Engenharia de Minas e Geo-ambiente*, publicação interna da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

GÓIS, Joaquim., (1993) – *Técnicas Geomatemáticas Aplicadas ao Tratamento de Dados da Prospecção Sísmica de Petróleos*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

GÓIS, Joaquim, (2002) – *Contribuição dos modelos estocásticos para o estudo da climatologia urbana*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

GRZEBISZ, W.; CIESLA, L.; KOMISAREK, J.; POTARZYCKI, J. (2002) – *Geochemical Assessment of Heavy Metals Pollution of Urban Soils*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 5 (2002), 493-499.

GUAGLIARDI, I.; CHICHELLA, D.; ROSA, R. (2012) – *A Geostatistical Approach to Assess Concentration and Spatial Distribution of Heavy Metals in Urban Soils*. Water Air Soil Pollut 223:5983-5998.

GUIMARÃES, Rui; CABRAL, José, (1997) – *Estatística*, Edição Revista, McGraw-Hill de Portugal L.^{da}.

HANI, A.; SINAEL, N; GHOLAMI, A (2014) – *Spatial Variability of Heavy Metals in the Soils of Ahwaz Using Geostatistical Methods*. International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 5, No. 3.

HAYS, Sean; MACEY, Kristin; PODDALGODA, Devika; LU, Ming; NONG, Andy; AYLWARD, Lesa. (2016) – *Biomonitoring Equivalents for molybdenum. Regulatory Toxicology and Pharmacology* 77 p. 223-229.

HENGL, Tomislav (2009) – *A practical Guide to Geostatistical Mapping*; Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg – 2^a Edição.

HULSKOTTE, JH; VAN DER GON, HA; VISSCHEDIK, AJ; SCHAAP,M; (2007) – *Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution*; Water Science & Technology Vol. 56.

INNOV-X SYSTEMS (2005) – *Instruction Manual - Innov-X Systems Alpha SeriesTM X-Ray Fluorescence Spectrometers*. Innov-X Systems, Inc.

INSTITUTO NACIONAL DE ESTATÍSTICA (2014) – *Tipologia socioeconómica das Áreas Metropolitanas de Lisboa e Porto – 2011*; Instituto Nacional de Estatística, I.P.; Edição de 2014; Portugal.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC) (2012) – *IARC Monographs on The Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*; Vol. 100C – Arsenic, Metals, Fibres and Dusts.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC) – *List of classifications*, Vol. 23, sup 7, 1987.

ISAAKS, Edward; SRIVASTAVA, R. Mohan; (1989) – *Applied Geostatistics*; Oxford University Press; New York.

KRAMI, L; AMIRI, F; SEFIYANIAN, A; RASHID, A; SHARIFF, M; TABATABAIE, T; PRADHAN, B (2013) – *Spatial patterns of heavy metals in soil under different geological structures and land uses for assessing metal enrichments*. Environ Monit Assess; 185(12): 9871–9888.

LADO, L., HENGL, T., REUTER, H. (2008) – *Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database*. Geodema 148 p189-199.

LI, X. (2010) – *Geostatistical analyses and contamination assessment of hazardous metals in urban soil, NW China*. Department of Environmental Science, College of Tourism and Environment, Shaanxi Normal University.

LI, X; FENG, L (2012) – *Geostatistical analyses and fractionation of heavy metals in urban soil from industrial district in Weinan, NW China*. Environ Earth Sci 67: 2129.

LOPES, Joana (2013) – *Tratamento geoestatístico dos dados provenientes da prospeção geolétrica. O caso de estudo de kajol – Peru*; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

MAGALHÃES, Maria, (1988) – *A indústria do Porto na primeira metade do séc. XIX*, Revista da Faculdade de Letras – Geografia I Série, Vol. IV – Porto p.111 a 154.

MANO, Raquel (2015) – *Metais pesados nos solos portugueses*, 3º Colóquio do INIAV no âmbito do Ano Internacional dos Solos “Fertilidade do Solo e Nutrição das Plantas”. UEIS-SAFSV – Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva.

MELLO, C.R.; LIMA, J. M.; SILVA, A. M.; MELLO, J. M.; OLIVEIRA, M.S. (2003) – *krigagem e inverso do quadrado da distância para interpolação dos parâmetros da equação de chuvas intensas*; Universidade Federal de Lavras.

MONTEIRO, A., (1997) – *O Clima Urbano do Porto. Contribuição para a Definição das Estratégias de Planeamento e Ordenamento do Território*, Textos Universitários de Ciências Sociais e Humanas, Fundação Calouste Gulbenkian, JNICT, Lisboa.

MONTGOMERY, Douglas; RUNGER, George, (2014) – *Applied statistics and probability for engineers*. 6ª Edição, Wiley, Estados Unidos da América.

NORONHA, Fernando, (2005) – *Geologia, tectónica, geomorfologia e sismicidade da cidade do Porto*, Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da UP.

PESTANA, Dinis Duarte; VELOSA, Sílvio Filipe, (2002) – *Introdução à probabilidade e à estatística*, Volume I, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa,

REIS, Jaime, (1987) – *A industrialização num país de desenvolvimento lento e tardio: Portugal, 1870-1913*, *Análise Social*, vol. XXIII p. 207-227.

RIBEIRO, Marcos, (2013) – *Contaminação do solo por metais pesados*, Faculdade de Engenharia da Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias.

RIEUWERTS, John, (2015) – *The elements of environmental pollution*, Routledge, 2015.

RIJKSWATERSTAAT, (2013) – *Soil Remediation Circular 2013*, Ministry of Infrastructure and the Environment, Holanda.

ROMEY, Luis, (2003) – *Kolmogorov-Smirnov: A Goodness of fit test for small samples*. Selected Topics in Assurance Related Technologies (START) Vol. 10 Nº6, Reliability Analysis Center, Estados Unidos da América.

SANTOS, Elenir; GAMA, Ednilton; FRANÇA, Robson; SOUZA, Anderson; MATOS, Roberta (2013) – *Espetrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas*. Instituto Multidisciplinar em Saúde Universidade Federal da Bahia.

SHLENS, Jon (2003) – *A tutorial on principal component analysis: derivation, discussion and singular value decomposition*.

TCHOUNWOU, Paul; YEDJOU, Clement; PATLOLLA, Anita; SUTTON, Dwayne, (2012) – *Heavy metals toxicity and the environment, in Molecular, clinical and environmental toxicology* Vol. 101 p 133-164.

United States Geological Survey (2000) – *Mineral Commodity Summaries – Zinc*. Virginia, United States Department of the Interior.

United States Geological Survey (2016) – *Mineral Commodity Summaries – Zinc*. Virginia, United States Department of the Interior.

ZHENG, Y-M; CHEN, T-B; HE, J-Z (2008) – *Multivariate Geostatistical Analysis of Heavy Metal in Topsoils from Beijing, China*. J Soils Sediments 8 (1) 51–58.

Páginas Web consultadas:

FUNDAÇÃO FRANCISCO MANUEL DOS SANTOS – *Densidade populacional nos municípios 2015*. Lisboa, FFMS, 2015. Consultado a 11 de maio de 2016 em: <http://www.pordata.pt/Municipios/Densidade+populacional-452>

FUNDAÇÃO FRANCISCO MANUEL DOS SANTOS – *População residente nos municípios 2015*. Lisboa, FFMS, 2015. Consultado a 11 de maio de 2016 em: <http://www.pordata.pt/Municipios/Popula%C3%A7%C3%A3o+residente-359>

Globalization and World Cities Research Network – *The World According to GaWC 2012*; Loughborough University, Leicestershire, Reino Unido, 2014. Acedido a 18 julho de 2016 em: <http://www.lboro.ac.uk/gawc/world2012t.html>

HORTA, S (2005) – *Mapa administrativo do Distrito do Porto*. Acedido a 28 de junho de 2016 em: <http://www.ngw.nl/arms/websites/Portugal/www.fisicohomepage.hpg.ig.com.br/dist-porto.htm>

PORTO PATRIMÓNIO MUNDIAL – *Porto de inícios de século XX*. Acedido a 21 de setembro de 2016 em: <http://www.portopatrimoniomundial.com/o-porto-de-inicios-do-seculo-xx.html>

SYNCHRONICS ELECTRONICS PVT. LTD. – *Innov-X Systems Inc*. Acedido a 15 de julho de 2016 em: <http://www.synchronics.co.in/manufacturers/innov-x-systems.aspx>

World Health Organization (WHO), (2016) – *Facts sheets - Arsenic*. Acedido a 25 de maio de 2016 em <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>

WORLD MAP – *Portugal Districts Map*. Acedido a 5 de maio de 2016 em: <http://www.worldmap1.com/portugal-districts-map>

ANEXOS

ANEXO 1

Anexo 1.1 – Tabela resumo da localização dos pontos amostrados durante a campanha de amostragem.

Ponto	Descrição do local	Coordenadas	
1	Relvado entre o bloco B e os departamentos (FEUP)	-8.59611	41.17786
2	Entrada do parque de estacionamento dos alunos (FEUP)	-8.59418	41.17731
3	Cruzamento rua Roberto Frias com a rua D. Frei Vicente da Soledade e Castro	-8.59907	41.17802
4	Parque dos serviços do parque da cidade, 4ª árvore paralela à rampa de acesso - Entrada Norte	-8.67925	41.17027
5	Lado oeste do Parque da cidade, perto das ruínas	-8.68172	41.16935
6	Lado este do parque da cidade entre a fonte e as árvores	-8.67537	41.16855
7	Separador central da circunvalação entre a Midas e a Cepsa	-8.6792	41.17157
8	Rotunda Joaquim Cardoso Vila Nova, passeio junto ao poste, entre a 1ª e 2ª saída de quem vem da circunvalação	-8.575	41.17757
9	Circunvalação do lado esquerdo junto ao semáforo antes da saída para N12 - Rio Tinto, antes da passadeira	-8.57238	41.18
10	Rotunda, 2º poste junto às casas	-8.57075	41.17917
11	Separador central entre as duas árvores, antes da rotunda. Vindo do parque nascente	-8.56782	41.17403
12	Separador central entre as duas árvores que estão em frente à paragem do autocarro, junto às passadeiras	-8.56893	41.17062
13	Separador central entre as duas árvores antes do semáforo, frente ao restaurante Sabores do Norte	-8.57047	41.16767
14	Berma da circunvalação do lado direito logo após a entrada para a Rua Bernardino Ribeiro	-8.56637	41.16585
15	Berma da circunvalação do lado direito junto ao semáforo e ao poste de eletricidade. Frente à Electro Rayd	-8.56547	41.16285
16	Parque Oriental frente aos estacionamentos na curva da Av. Francisco Xavier Esteves após a rotunda. Entre a 9ª e a 10ª árvore	-8.56285	41.1555
17	Berma da rotunda na saída para o parque oriente. Junto à caixa de saneamento	-8.56213	41.15778
18	Parque oriental, paralelo ao ponto 18	-8.56297	41.15613
19	Extremo do parque oriental em frente aos estacionamentos, antes da rotunda do Ribeirinho e perto do riacho.	-8.56822	41.15543
20	Separador central da circunvalação, sentido Matosinhos - Porto. Entre a 1ª e a 2ª árvore antes do semáforo	-8.6813	41.17242
21	Separador central da circunvalação, sentido Matosinhos - Porto. Junto ao semáforo em frente do edifício da guarda-fiscal e perto da paragem Rua Afonso Cordeiro	-8.68527	41.17355
22	No meio da rotunda da anémona	-8.68848	41.17317
23	Fim do parque da cidade / início do passeio da praia, perto do viaduto	-8.68678	41.17023
24	Rotunda do Castelo do Queijo, perto do placard junto à saída para a Av. De Montevidéu	-8.6884	41.16712
25	Av. De Montevidéu em frente ao cruzamento com a rua de Timor	-8.68765	41.1659
26	Av. De Montevidéu em frente ao cruzamento com a rua Pêro da Covilhã. Jardim junto ao mar	-8.68695	41.16433
27	Av. De Montevidéu em frente ao nº 308. Jardim junto ao mar	-8.68535	41.16185
28	Av. Dos Combatentes da Grande Guerra, no meio do jardim central entre a BP e a churrasqueira	-8.59818	41.16542
29	Av. Dos Combatentes da Grande Guerra, no jardim central, no meio das 4 árvores em frente ao nº 220	-8.59322	41.16477
30	Av. Dos Combatentes da Grande Guerra, frente à igreja no cruzamento com a rua de Naulila	-8.59073	41.16438
31	Alameda das Antas entre o 2º e o 3º poste cinza após a passadeira em frente do estádio	-8.5867	41.16308

32	Rua do Dragão, junto à estação do metro	-8.58205	41.16102
33	Berma da circunvalação, cruzamento com a rua do Pinheiro Grande, antes do semáforo	-8.56672	41.16018
34	Passeio da berma da circunvalação, junto à vedação verde	-8.56887	41.15815
35	Berma da circunvalação, junto à paragem do Lagarteiro	-8.57148	41.15577
36	Berma da rua Conde de Silva Monteiro, depois da paragem de Bonjóia em frente à entrada do estaleiro	-8.57492	41.15167
37	Av. José Domingues dos Santos, junto à rotunda do Freixo no jardim da passadeira	-8.57752	41.1446
38	Largo de S. Pedro junto à igreja. No jardim junto à árvore grande	-8.5738	41.14692
39	Berma da rua Outeiro do Tine, junto à placa de indicação do Monte do Forte em frente ao nº 561	-8.56917	41.15122
40	Cruzamento entre a rua das Águas Férreas de Campanhã e a travessa das Águas Férreas de Campanhã, junto ao portão de rede metálica	-8.55587	41.15377
41	Cruzamento da travessa das Areias com a travessa de Furamontes, no terreno junto à árvore	-8.56122	41.1514
42	Rua do Meiral, frente ao nº 470	-8.5674	41.14915
43	Marina do Freixo, canteiro em frente da entrada para o Museu da Imprensa	-8.57627	41.14353
44	Marginal, sentido Freixo - Foz, cruzamento com a rua de Sabrosa no triângulo relvado	-8.58662	41.14323
45	Marginal, sentido Freixo - Foz, perto de um armazém abandonado e junto ao poste de iluminação	-8.5898	41.14052
46	Marginal, sentido Freixo - Foz, curva entre a ponte S. João e a ponte D ^a Maria Pia	-8.59468	41.14002
47	Marginal, sentido Freixo - Foz, nas árvores junto aos bancos brancos depois da ponte D ^a Maria Pia	-8.60085	41.14202
48	Marginal, sentido Freixo - Foz, Av. Gustavo Eiffel, jardim ao lado do funicular dos Guindais	-8.6093	41.14112
49	Rua do Clube Fluvial Portuense, nos vasos junto à saída do túnel da Ribeira em frente ao "The wine Bar"	-8.61305	41.1416
50	Rua da Nova Alfândega, frente à igreja na 1 ^a árvore	-8.61635	41.14042
51	Rua da Nova Alfândega, na árvore grande ao lado da paragem do autocarro em frente da alfândega	-8.6221	41.14377
52	Rua de Monchique, atrás da paragem do autocarro	-8.62708	41.14478
53	Alameda de Basílio Teles, no semáforo entre o Hotel Vincci Porto e o Heliporto	-8.63253	41.14685
54	Rua do Ouro, a seguir à paragem do autocarro e antes do semáforo, na árvore à saída do parque de estacionamento	-8.63768	41.14843
55	Rua do Ouro, depois da Ponte da Arrábida, na árvore em frente do estacionamento junto ao rio	-8.64265	41.14818
56	Rua do Ouro, nas árvores antes dos semáforos do lado do rio	-8.64745	41.1483
57	Rua do Ouro, nas árvores junto ao semáforo antes do cruzamento com a rua de Aleixo da Mota - no lado do rio	-8.65323	41.14825
58	Rua de Sobreiras, antes do semáforo, perto do jardim do lado do rio	-8.6568	41.14723
59	Rua do Passeio Alegre, em frente ao semáforo, no jardim ao lado do ecoponto	-8.66168	41.14752
60	Rua do Passeio Alegre, início do jardim do Passeio Alegre no triângulo relvado	-8.66764	41.14757
61	Jardim do Passeio Alegre, no poste do lado direito do coreto	-8.67082	41.14803
62	Jardim do Passeio Alegre, na árvore em frente ao Chalé Suisso	-8.67257	41.14891
63	Ponta do Forte de S. João Baptista, frente ao cone de pedra	-8.67533	41.14932
64	Rua Cel. Raul Peres, no canteiro à frente da confeitaria Tavi, por cima do túnel de acesso à praia dos Ingleses	-8.6778	41.15188
65	Av. Do Brasil, na passadeira em frente à Nova Tabacaria Trindade	-8.67935	41.1539
66	Av. Do Brasil, na palmeira antes da passadeira em frente ao número 604	-8.68207	41.15715

67	Circunvalação, sentido Matosinhos - Porto, nos semáforos em frente ao número 15061. Junto ao poste no separador central	-8.6744	41.17278
68	Circunvalação, separador central junto aos semáforos em frente ao número 14081	-8.67087	41.17565
69	Circunvalação, curva antes do Hospital da CUF. Junto à árvore mais grossa	-8.6661	41.17925
70	Circunvalação, separador central entre as duas árvores em frente à rua do Lidador	-8.66183	41.17688
71	Circunvalação, junto dos semáforos à entrada da rotunda da AEP	-8.65637	41.1778
72	Circunvalação, após a rotunda da AEP no separador central antes da passagem superior	-8.65383	41.17857
73	Circunvalação, separador central nos semáforos em frente à Prio/ cruzamento com a rua Direita do Viso	-8.64622	41.18268
74	Circunvalação, separador central na inversão de marcha junto à Mercedes Benz	-8.63815	41.18233
75	Circunvalação, junto aos semáforos em frente à churrasqueira Monte dos Burgos	-8.63007	41.17942
76	Circunvalação, junto ao acesso da VCI no separador central perto do número 9899	-8.62433	41.18008
77	Circunvalação, curva no fim da fábrica Monteiro Ribas, no separador central	-8.6174	41.18277
78	Circunvalação, junto aos semáforos no cruzamento com a rua S. Tomé	-8.6098	41.18443
79	Circunvalação, separador central frente à saída para o IPO	-8.60308	41.18375
80	Circunvalação, no semáforo do cruzamento com a rua Dr. Roberto Frias	-8.5975	41.18233
81	Circunvalação, separador central antes dos semáforos em frente à Liga Portuguesa Contra o Cancro	-8.58938	41.1797
82	Circunvalação, separador central junto à entrada para a rotunda da Areosa. Sentido Rio Tinto - Areosa	-8.58153	41.18062
83	Av. Fernão Magalhães, junto à passadeira à entrada da rotunda da Areosa	-8.58203	41.18007
84	Av. Fernão Magalhães, junto à paragem Rodrigues Semide	-8.58312	41.17745
85	Av. Fernão Magalhães, junto à paragem Santa Justa	-8.58483	41.17405
86	Av. Fernão Magalhães, junto à paragem Br. Costa Cabral	-8.58595	41.17177
87	Av. Fernão Magalhães, 1ª árvore antes dos semáforos de acesso à VCI em frente à Galp	-8.58723	41.16923
88	Av. Fernão Magalhães, separador central nos semáforos antes do cruzamento com a rua da Vigorosa	-8.58863	41.16602
89	Av. Fernão Magalhães, a seguir aos semáforos no cruzamento com a Praça Francisco Sá Carneiro em frente ao número 1327	-8.59197	41.1612
90	No meio da Praça Francisco Sá Carneiro	-8.59205	41.16232
91	Av. Fernão Magalhães, no jardim em frente à entrada da Quadrifólio	-8.5919	41.1585
92	Av. Fernão Magalhães, cruzamento com a rua D. Agostinho de Jesus e Sousa junto à árvore no triângulo	-8.59622	41.15373
93	No meio do parque entre a rua D. Agostinho Jesus e Sousa e a rua Cardeal D. Américo	-8.59858	41.15327
94	Parque no fim da Av. Fernão Magalhães, junto ao Campo 24 de Agosto	-8.5988	41.14948
95	Cruzamento da rua do Morgado de Mateus com a rua do Duque de Saldanha, no separador central antes da passadeira	-8.59815	41.14827
96	Paragem do metro (Contumil), junto aos carris da rua de acesso à rotunda do Mercador Abastecedor	-8.57822	41.1661
97	Na curva da rua Amorim de Carvalho, junto à passadeira	-8.57855	41.1708
98	Cruzamento da rua de Nau Vitória com a rua Dr. Carmo de Andrade	-8.57617	41.17443
99	Cruzamento da rua S. Roque da Lameira com a rua de Antero Antunes Albuquerque	-8.56802	41.16635
100	Cruzamento da rua S. Roque da Lameira com a rua de Ourique e a rua de Gama Barros. Vaso do prédio branco em frente ao Santander	-8.57073	41.16587
101	Cruzamento da rua S. Roque da Lameira com a rua do Falcão, no intervalo dos paralelos na passadeira	-8.57659	41.16118
102	No meio da Praça da Corujeira, perto duma planta redonda perto do coreto	-8.57897	41.15728

103	No meio do parque de S. Roque da Lameira ao lado do carvalho grande e da estrutura metálica	-8.58883	41.15893
104	Rua S. Roque da Lameira, no solo junto ao portão do número 2181	-8.58825	41.15728
105	Cruzamento da rua do Bonfim com a rua Pinto Bessa, semáforos em frente ao largo da igreja do Bonfim	-8.59357	41.15092
106	Passadeira no fim da rua Pinto Bessa, junto à rotunda em frente à estação de Campanhã, perto do sinal de proibido	-8.58668	41.14897
107	Canteiro ao lado da praça dos táxis na estação de Campanhã	-8.5859	41.14865
108	Largo em frente à Estação de Campanhã, junto aos estacionamento por baixo do poste grande que está no meio das passadeiras	-8.58577	41.14868
109	Largo de Soares dos Reis, entrada pela rua do Heroísmo no semáforo à direita	-8.59547	41.1462
110	No meio do Largo Soares dos Reis, junto ao parque infantil	-8.59593	41.1462
111	Rua Duque de Saldanha, na árvore frente ao número 182	-8.59648	41.1434
112	Cruzamento da rua de Justino Teixeira com a rua de Godim	-8.58798	41.15353
113	Rua de Bonjónia, por baixo da VCI num talude próximo	-8.58037	41.15247
114	Av. AEP, logo após a saída para a zona industrial do Porto, em cima da ponte depois da paragem do autocarro	-8.6447	41.16952
115	No meio da Av. AEP em frente à fábrica da Ambar e da Cibercar (Alfa Romeo)	-8.64823	41.1724
116	Rua Eng. Ferreira Dias, depois da empresa Pinto e Cruz na árvore antes da entrada para a central de camionagem	-8.64397	41.17332
117	Rua Eng. Ferreira Dias, na árvore em frente ao número 884, antes da entrada para a Guerin	-8.64707	41.1758
118	Rua Eng. Ferreira Dias, na última árvore antes do cruzamento com a Av. Fontes Pereira de Melo	-8.64988	41.1781
119	Cruzamento da Av. Fontes Pereira de Melo com a rua Manuel Pinto de Azevedo em frente ao <i>stand</i> da Nissan	-8.6527	41.17772
120	Rua Manuel Pinto de Azevedo, na árvore no início do <i>stand</i> da Baviera (BMW)	-8.64842	41.17395
121	Rua Manuel Pinto de Azevedo, junto à cabine telefónica em frente da empresa Troia (número 26)	-8.64442	41.17078
122	Junto à entrada de VCI (Av. AEP), sentido Gaia	-8.6452	41.16947
123	Rua Delfim Ferreira, no canteiro em frente à Jeep na entrada da Bock - Tubos e acessórios	-8.64995	41.17217
124	Cruzamento da Av. Vasco da Gama com a rua D. Estevão da Gama, antes da paragem do autocarro	-8.65387	41.16972
125	Cruzamento da Av. Vasco da Gama com a rua Dr. Antunes Guimarães, na árvore grande junto ao semáforo em frente ao número 929	-8.65698	41.17082
126	Rua Conde da Covilhã, na árvore antes da paragem do autocarro Ezequiel Campos	-8.65402	41.1745
127	Stop na entrada da Av. AEP (VCI), após a rua Conde da Covilhã	-8.65205	41.17503
128	Cruzamento da Travessa da Prelada com a rua Dr. António Ferreira Braga, junto à escola EB 2,3 Maria Lamas	-8.63418	41.16982
129	Cruzamento entre a Av. Cidade de Xangai e a Av. das Congostas, no relvado junto aos semáforos	-8.63473	41.17562
130	Cruzamento da rua Ferreira Castro com a rua Direita do Viso, junto à paragem do autocarro Viso	-8.64213	41.17785
131	Cruzamento da rua de Bordeaux com a rua D. Jerónimo de Azevedo, junto ao stop	-8.64603	41.17905
132	Cruzamento da Av. Dr. Antunes Guimarães com a rua da Cidade do Mindelo, junto à árvore em frente à casa cinza	-8.66057	41.16642
133	Cruzamento da rua Dr. Alberto de Macedo com a rua Alberto de Serpa, frente ao número 196	-8.65593	41.16425
134	Rua do Lidador, no terreno abandonado em frente ao número 237/240	-8.65967	41.17177
135	Cruzamento da rua do Lidador com a rua de Martim Moniz, no intervalo dos paralelos	-8.661	41.17543

136	Rua Dr. João Fernandes Lopes Neves, junto à rotunda Acácio Silva Gomes a lado do ecoponto	-8.66698	41.17525
137	Rua Dr. António Bernardino de Almeida, ao lado da árvore em frente à Universidade Portucalense depois da paragem IPO	-8.60522	41.17995
138	Rua Conde Avranches, após a rotunda perto do sinal de passadeira	-8.60822	41.17708
139	Cruzamento da igreja de Paranhos, no triângulo junto ao semáforo	-8.60567	41.17368
140	Rua do Amial, cruzamento de acesso à VCI, junto à passadeira	-8.61337	41.17485
141	Cruzamento da Rua do Amial com a rua do Coronel Almeida Valente, na palmeira ao lado do semáforo	-8.614	41.17752
142	Cruzamento da rua das Berlengas com a rua do Amial, no intervalo dos paralelos	-8.61368	41.17964
143	Cruzamento da rua Monte dos Burgos com a rua Eng. Nuno de Meireles, ao lado da ponte da VCI	-8.62658	41.17326
144	Cruzamento da rua Monte dos Burgos com a Rua de Santa Luzia, no intervalo dos paralelos junto ao ecoponto	-8.62792	41.17593
145	Rua de Aurélio da Paz dos Reis, junto à VCI	-8.62215	41.17705
146	No centro do Largo Palmira Milheiro	-8.61758	41.17848
147	Cruzamento da rua da Telheira com a Avenida Flor da Rosa. No jardim por baixo do sinal	-8.61767	41.17844
148	Rua Avelar Brotelo, frente ao prédio nº9, junto à berma da VCI	-8.61965	41.17395
149	Rua de Acácio Lino, junto à rotunda de acesso à VCI	-8.62328	41.17037
150	Rua de Roberto Fria, na maior árvore em frente à FEP	-8.6	41.17527
151	Rua do Actor Ferreira da Silva, junto à VCI. Após o cruzamento com a Rua do Mondego	-8.59595	41.1724
152	Rua Dr. Júlio de Matos, em frente à cantina da FEUP. Cruzamento com a Travessa de Lamas	-8.59565	41.17597
153	Cruzamento da Rua da Vilarinha com a Rua de Martim Moniz. Árvore junto aos semáforos frente à Junta de Freguesia de Aldoar	-8.67098	41.17083
154	Praça da Pedra Verde na Rua do Jornal de Notícias, junto à paragem do autocarro. No círculo com as plantas	-8.66267	41.17282
155	No centro do jardim na Rua Paço de Sousa	-8.67	41.1679
156	Praça de Goa, no poste do centro da praça	-8.6852	41.16618
157	Rua Marechal Saldanha, na árvore antes da paragem do autocarro, perto do cruzamento com a Rua do Funchal	-8.6835	41.16317
158	Rua Marechal Saldanha, na árvore junto ao cruzamento com a Rua do Molhe	-8.68203	41.16019
159	Cruzamento da Rua Marechal Saldanha com a Rua do Castro, na árvore frente ao Consulado de Monte Negro	-8.68011	41.15801
160	Cruzamento da Rua Marechal Saldanha com a Rua da Agra, na árvore em frente ao nº68	-8.67805	41.1556
161	Cruzamento da Rua de Diu com a Rua Cândida Sá de Albergaria, na árvore junto à pastelaria Esquina Doce	-8.67583	41.15332
162	Cruzamento da Rua da Alegria com a Rua da Constituição, na árvore junto ao semáforo	-8.60022	41.16152
163	Cruzamento da Rua da Alegria com a Rua D. João IV, no jardim junto ao edifício da Cooperativa dos Pedreiros	-8.60265	41.15533
164	Cruzamento da Rua da Alegria com a Rua da Firmeza, no intervalo dos paralelos da passadeira	-8.60426	41.15096
165	Rua de Passos Manuel nº245, frente ao restaurante D. Grilion, Praça dos Poveiros. No retângulo junto à passadeira	-8.60434	41.14649
166	Na 1ª árvore mais velha em frente à estação de Metro da Trindade	-8.60997	41.15214
167	Largo em frente à Camara do Porto	-8.61057	41.1492
168	Avenida dos Aliados, na árvore ao lado do semáforo no cruzamento com a Rua Dr. Magalhães Lemos. Em frente ao Montepio	-8.61107	41.14762
169	Largo dos Lóios, no fim da Rua dos Clérigos	-8.61237	41.14592

170	Avenida de D. Afonso Henriques, no jardim antes do cruzamento com a Rua do Loureiro. Junto à estrutura metálica	-8.61067	41.14487
171	Rua de Camões, após o cruzamento com a Rua Gonçalo Cristóvão, no jardim em frente ao BPI	-8.60993	41.15368
172	Cruzamento da Rua Fonseca Cardoso com a Rua de Faria Guimarães, no semáforo da Rua do Paraíso	-8.6092	41.15735
173	Cruzamento da Rua Henrique de Sousa Reis com a Rua da Fonte do Outeiro, no triângulo relvado	-8.59167	41.17713
174	Jardim entre a Rua de Costa Cabral e a Rua da Cruz	-8.58908	41.17002
175	Avenida da Boavista, nos semáforos do cruzamento com a Rua de Malaca	-8.68508	41.16725
176	Avenida da Boavista, perto do cruzamento com a Rua de Nevogilde. No canteiro em frente ao posto de abastecimento GALP	-8.678	41.16612
177	Avenida da Boavista, na árvore junto à paragem do autocarro anterior ao cruzamento com a Rua de Aristides de Sousa Mendes	-8.67191	41.16503
178	Cruzamento da Avenida da Boavista com a Rua de Sagres, no triângulo junto à passadeira	-8.66294	41.16345
179	Rua de Fez perto da rotunda, na árvore antes da passadeira	-8.66755	41.16122
180	Rua do Castro, na passadeira antes do cruzamento com a Rua de Grão Magriço	-8.67582	41.15963
181	Praça do Império, no canteiro na entrada para a Rua Bartolomeu Velho	-8.6722	41.1548
182	Rua de Diogo Botelho, antes dos semáforos perto da Policia Municipal do Porto e do Parque da Pasteleira	-8.66265	41.15045
183	Avenida do Marechal Gomes da Costa em frente ao Pingo Doce no jardim anterior às árvores	-8.66462	41.15837
184	Avenida do Marechal Gomes da Costa frente à entrada para a Fundação de Serralves, no jardim perto da passadeira	-8.65962	41.16032
185	Cruzamento da Avenida da Boavista com a Avenida do Marechal Gomes da Costa	-8.65554	41.16226
186	Cruzamento da Avenida da Boavista com a VCI, no canteiro junto ao último prédio	-8.65054	41.16139
187	Avenida da Boavista, junto à placa de entrada do McDrive. No canteiro rodeado de muros	-8.64445	41.1604
188	Cruzamento da Rua de Guerra Junqueiro com a Avenida da Boavista, na árvore junto ao semáforo	-8.6359	41.15891
189	Rua do Tenente Valadim perto do cruzamento com a Rua João de Deus, no jardim ao lado do sinal STOP	-8.63908	41.16267
190	Cruzamento da Avenida do Bessa com a Rua João de Deus, na 2ª árvore do passeio (na subida)	-8.64105	41.16483
191	Cruzamento da Rua João de Barros com a Rua de João Rodrigues Cabrilho, no relvado junto à passadeira	-8.66277	41.15458
192	Cruzamento da Rua Diogo Botelho com a Rua D. João de Mascarellhas, na árvore anterior ao semáforo	-8.6549	41.15203
193	Cruzamento da Rua Diogo Botelho com a Travessa das Condominhas, na árvore ao lado do semáforo	-8.65027	41.15343
194	Cruzamento da Rua do Pintor António da Cruz com a Rua do Pintor Arpad Szenes, no triângulo relvado com a árvore	-8.65288	41.15697
195	Rua do Campo Alegre, na árvore antes do Túnel da VCI	-8.64516	41.15438
196	Praça do Rotary International, do lado do acesso à VCI. No jardim junto ao poste e à passadeira	-8.64542	41.15748
197	Rua do Campo Alegre, na árvore antes da paragem do autocarro "Casa das Artes" em frente ao nº 1080	-8.64112	41.1537
198	Após o cruzamento da Rua de Guerra Junqueiro com a Rua Soares de Passos, na árvore grossa antes da sinagoga	-8.63735	41.15587
199	Rua de Gólgota, perto do sinal de STOP antes do acesso para a VCI	-8.63442	41.15125
200	Cruzamento da Rua de D. Pedro V com a Rua do Pena, na árvore grossa	-8.62936	41.151
201	Rua de Diogo Botelho, na árvore junto à paragem do autocarro "Padre Luís Cabral" antes da Rua dos Prazeres	-8.66797	41.1516

202	Cruzamento da Rua Dr. Manuel Laranjeira com a Rua de Augusto Lessa	-8.59726	41.16969
203	Cruzamento da Rua de Álvaro Castelões com a Rua de Augusto Lessa, nos paralelos junto ao cruzamento	-8.60347	41.17
204	Rua de S. Veríssimo, perto da berma relvada da VCI logo após o túnel	-8.60565	41.16985
205	Cruzamento da Travessa de Álvaro Castelões com a Rua de Álvaro Castelões, junto à passadeira	-8.60265	41.16552
206	Cruzamento da Rua da Constituição com a Rua de Costa Cabral, na praça do Marquês	-8.60404	41.16177
207	No triângulo relvado que divide a Rua de Antero Quental e a Rua de Vale Formoso	-8.61093	41.16537
208	Cruzamento da Rua de Faria Guimarães com a Travessa de Antero Quental	-8.60783	41.16005
209	Rua de Antero Quental, na passadeira junto árvore em frente ao Hospital da Lapa e à Igreja da Lapa	-8.61249	41.15729
210	Cruzamento da Rua Antero Quental com a Travessa de Salgueiros, nos paralelos da passadeira	-8.61187	41.15957
211	Praça da República, no triângulo dos semáforos para a Rua da Boavista	-8.61322	41.15519
212	No centro da Praça da República, na palmeira no meio do jardim	-8.61265	41.15447
213	Rua do Almada nos paralelos da rua em frente ao nº 496	-8.61203	41.15164
214	Cruzamento da Rua de Ceita com a Rua José Falcão, na árvore junto ao semáforo	-8.61422	41.14836
215	Rua da Restauração, na árvore junto ao semáforo anterior à mudança de linha do elétrico	-8.62438	41.14551
216	Largo dos Mártires da Pátria, ao lado do Palácio da Justiça. Jardim da Cordoaria	-8.61724	41.14622
217	Cruzamento da Rua de Alberto Aires de Gouveia com a Rua da Restauração, na última árvore antes do cruzamento	-8.62033	41.1461
218	Cruzamento da Rua Tareija Vaz de Altaro com a Calçada da Vandoma, em frente à Sé do Porto	-8.61096	41.14315
219	Cruzamento da Rua da Constituição com a Rua de Faria Guimarães, no canteiro atrás do poste do semáforo	-8.60702	41.16211
220	Cruzamento da Rua da Constituição com a Rua do Sport Comércio e Salgueiros, no intervalo dos paralelos na passadeira	-8.6122	41.16282
221	Cruzamento da Rua da Constituição com a Rua de Serpa Pinto, junto à passadeira	-8.62073	41.164
222	Cruzamento da Rua da Constituição com a Avenida de França, nos canteiros do lado esquerdo	-8.62706	41.16468
223	Cruzamento da Rua da Constituição com a Rua de Pedro Hispano	-8.63062	41.16513
224	Rua Monte dos Burgos, na paragem de autocarro "Hospital da Prelada", antes do cruzamento com a Rua de Sarmento Beires	-8.62581	41.17001
225	Rua da Prelada, junto à Praça do Exército Libertador	-8.62613	41.16689
226	Cruzamento da Rua do Monte de Ramalde com a Rua Direita de Francos, no ao novo mercado de Francos	-8.63465	41.16711
227	Rua Central de Francos no jardim	-8.6392	41.1718
228	Rua de S. Dinis, na árvore perto da passadeira junto ao cruzamento com a Rua de Serpa Pinto	-8.62011	41.16757
229	Largo de S. Dinis, na passadeira	-8.61556	41.16771
230	No centro do jardim da Arca D'Água	-8.61197	41.17189
231	Cruzamento da Rua de Vale Formoso com a Rua Professor Joaquim Bastos	-8.61223	41.16845
232	Largo do Campo Lindo, junto à árvore perto da paragem do autocarro	-8.6083	41.1697
233	Avenida de Sidónio Pais, junto ao semáforo no cruzamento com a Rua de Tenente Valadim	-8.63595	41.16418
234	Cruzamento da Rua de 5 de Outubro com a Rua de Domingos Sequeira, na árvore junto ao semáforo	-8.63255	41.16205
235	Cruzamento da Rua de 5 de Outubro, na árvore em frente ao Master D antes do parquímetro	-8.63071	41.15992
236	Rua Beato Inácio de Azevedo, junto ao acesso para a VCI	-8.64885	41.16437

237	Rua de Faria Guimarães, nos semáforos do cruzamento com a Rua do Covelo	-8.60637	41.16654
238	Rua da Boavista, em frente ao Grande Colégio Universal	-8.61524	41.15558
239	Cruzamento da Rua do Melo com a Rua dos Burgães, no intervalo dos paralelos	-8.61707	41.15896
240	Rua de Serpa Pinto, no triângulo junto ao Largo da Ramada Alta	-8.62119	41.1605
241	Rua de Damião de Góis, junto ao cruzamento com a Rua do Monte Cativo	-8.61635	41.16244
242	Cruzamento da Rua da Boavista com a Rua das Águas Férreas, no canteiro junto ao semáforo	-8.61773	41.15599
243	Cruzamento da Rua de Augusto Luso com a Rua da Boavista, nos paralelos junto ao semáforo	-8.62276	41.15684
244	Cruzamento da Rua de Oliveira Monteiro com a Rua Nossa Sra. de Fátima, junto ao semáforo	-8.62476	41.15982
245	Cruzamento da Rua de Oliveira Monteiro com a Rua de Egas Moniz, junto ao semáforo	-8.62475	41.16332
246	Cruzamento da Avenida de França com a Rua da Graciosa, do lado esquerdo junto à árvore mais antiga	-8.62798	41.1623
247	Cruzamento da Rua da Meditação com a Rua de Agramonte, nos paralelos da passadeira	-8.63146	41.15669
248	Cruzamento da Rua de Gonçalo Sampaio com a Rua Arquitecto Marquês da Silva	-8.63081	41.15461
249	Cruzamento da Rua de Gonçalo Sampaio com a Rua do Campo Alegre, no muro perto do túnel	-8.63241	41.15279
250	Via panorâmica Edgar Cardoso, junto à faculdade de Arquitetura, no triângulo central	-8.63719	41.1499
251	Via panorâmica Edgar Cardoso, junto à faculdade de Letras	-8.6332	41.15112
252	Cruzamento da Rua do Campo Alegre com a Rua do Bom Sucesso	-8.62856	41.15254
253	Largo Alexandre Sá Pinto, em frente à Escola Secundária Infante D. Henrique, junto à árvore na Rua da Piedade	-8.62441	41.15287
254	Cruzamento da Rua da Torrinha com a Rua da Boa Hora/Rua Aníbal Cunha	-8.62101	41.1527
255	Jardim do Largo da Maternidade Júlio Dinis, na árvore em frente à croissanteria Cantarinha	-8.62327	41.15023
256	Cruzamento da Rua de Miguel Bombarda com a Rua do Rosário, junto à passadeira no semáforo	-8.62082	41.14971
257	Cruzamento da Rua Miguel Bombarda com a Rua de Diogo Brandão	-8.61776	41.15001
258	Jardim do Carregal, em frente ao Hospital Santo António	-8.61923	41.14844
259	Cruzamento da Rua Dr. Alberto Aires de Gouveia com a Rua de D. Manuel II	-8.6204	41.14739
260	Rua de D. Manuel II, em frente aos jardins do Palácio de Cristal	-8.62537	41.14866
261	Cruzamento da Rua de Júlio Dinis com a Rua da Piedade e a Rua do Campo Alegre	-8.62616	41.15237
262	Rua de Contumil, em frente à Sociedade Columbófila da Invicta, próximo do cruzamento com a Travessa de Contumil	-8.58212	41.16832
263	Cruzamento da Rua da Ranha com a Travessa da Ranha	-8.56935	41.17423
264	Rua do Falcão, em frente à Escola do Falcão junto à paragem do autocarro	-8.57549	41.15899
265	Cruzamento da Rua do Falcão com a Rua da Corujeira de Baixo, perto do cemitério da Sta. Maria de Campanhã	-8.5742	41.15523
266	Cruzamento da Rua de Bonjóia com o acesso à VCI em direção à estação da Campanhã, em frente ao semáforo	-8.58216	41.15155
267	Rotunda inferior à VCI, acessos à estação de Campanhã e a S. Roque	-8.58164	41.1538
268	Rua Pinheiro de Campanhã, junto à Moagem Ceres A. de Figueiredo, atrás da estação da Campanhã	-8.58387	41.1486
269	Rua Pinheiro de Campanhã, no sinal de STOP junto ao cruzamento com a Rua do Freixo	-8.58513	41.14674
270	Rua de Pinto Bessa, no jardim do separador central em frente ao cruzamento com a Rua de S. Rosendo	-8.59027	41.14993

271	Rua Padre António Vieira, nos paralelos da paragem de autocarro em frente ao nº 33	-8.58902	41.14734
272	Cruzamento da Rua do Heroísmo com a Rua António Carneiro, nos paralelos junto aos semáforos	-8.59274	41.14655
273	Cruzamento da Avenida Rodrigues de Freitas com a Rua do Barão de S. Cosme, na árvore junto ao semáforo	-8.59915	41.14593
274	Cruzamento da Rua do Duque de Loulé com a Rua de Alexandre Herculano	-8.60493	41.14406
275	Nó do Dragão/Mercado Abastecedor, saída para o estádio	-8.58161	41.16448
276	Nó do Dragão/Mercado Abastecedor, saída para a A1-Lisboa	-8.58164	41.16319
277	Saída da VCI para o Mercado Abastecedor, por cima da ponte	-8.58018	41.16395
278	Alameda de Cartes, junto à entrada do Mercado Abastecedor	-8.57689	41.16523
279	Cruzamento da Rua Fernandes Tomás com a Rua D. João IV, junto ao semáforo	-8.6021	41.14899
280	Cruzamento da Rua Fernandes Tomás com a Rua de Sá da Bandeira, junto à passadeira	-8.60715	41.15012
281	Rua de Santa Catarina, perto do cruzamento com a Rua da Fontinha	-8.60461	41.1566
282	Cruzamento da Rua de Santa Catarina com a Rua de Gonçalo Cristóvão	-8.60477	41.15354
283	Rotunda da Boavista	-8.62917	41.15797
284	Cruzamento da Rua de Santos Pousada com a Rua do Monte Tadeu	-8.59903	41.15689

Anexo 1.2 – Tabela resumo dos registos obtidos durante a campanha de amostragem.

Ponto	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Mo	Pb
1		79.00	5843.00		71.00	15.00	67.00	30.00	74.00	20.00	64.00
2	1312.00	107.00	8901.00		96.00	14.00	95.00	38.00	90.00		77.00
3	2540.00	306.00	11592.00		143.00	23.00	131.00	87.00	76.00		40.00
4	1204.00	137.00	9108.67		73.67	18.67	117.67	37.67	81.67	12.00	47.00
5	1546.67	97.00	10406.00		51.00	18.50	123.00	36.00	127.67	11.00	43.67
6	1269.00	108.33	9774.33		38.00	15.67	120.67	43.00	148.00	13.50	40.67
7	2024.00	158.50	13073.00	60.00	247.00	21.00	105.50	58.00	126.50		132.00
8	1185.00	108.00	6994.33		115.00	26.00	156.00	61.67	76.67	12.00	60.67
9	1237.00	109.33	9225.33	139.00	491.33	19.00	89.33	63.33	85.33	21.33	50.33
10	1131.00	94.33	7482.33	60.67	274.00	18.67	93.33	59.33	66.00	18.00	44.00
11	1720.00	125.00	10947.33	41.00	135.33	21.67	129.00	102.33	103.67		94.33
12	1235.00	122.33	6422.33		149.33	17.00	99.00	52.33	62.67	13.33	48.33
13	729.00	107.00	4833.00	76.67	481.67	19.50	99.33	48.33	64.67	20.50	42.67
14	1446.67	168.67	13316.00	53.33	297.00	51.33	78.00	46.33	76.00		80.67
15	1956.00	123.00	12242.67		163.33	27.00	94.67	36.67	88.67		68.67
16	1887.67	114.00	12522.67		53.33	17.33	91.67	40.33	129.67	12.00	46.33
17	2034.67	131.50	15035.00	118.00	245.00	17.33	75.67	78.67	87.00	22.50	28.67
18	2122.67	126.50	14281.67		76.33	30.33	107.33	35.67	157.67		52.67
19	2053.67	121.00	13741.00	36.00	156.33	16.33	69.00	23.00	134.33		30.00
20	1110.00	92.00	9829.33		155.00	22.67	78.67	51.67	114.67		111.33
21			2619.67		101.67		32.67	42.67	63.00	30.67	40.67
22	730.00		5612.00		94.00	17.00	62.33	48.33	68.00	14.00	37.67
23	1674.33	181.00	7999.00		95.00	26.00	123.00	55.33	148.67		43.67
24	1236.50	80.00	9184.00		100.33	18.67	75.00	79.67	97.67	15.00	43.00
25	1796.00	189.00	10182.33		81.67	26.33	142.00	73.33	121.00	16.00	41.67
26	1873.33	122.50	11535.33		69.67	17.33	88.33	46.00	160.33		55.33
27	1936.67	119.00	10323.00		96.00	16.50	118.67	83.67	210.33	13.00	50.00
28	1337.00	117.00	9797.33		67.67	17.00	102.00	39.00	177.33	15.33	41.00
29			2116.33		106.33	18.00	68.33	30.00	49.67	20.00	61.33
30	872.00	87.00	8193.00		95.00	18.00	82.67	34.33	69.67	16.00	40.00
31		115.67	5584.33		54.00	13.50	53.33	44.33	56.67	16.67	22.00
32	1306.00	145.00	4642.00	39.50	592.33	14.00	76.00	45.00	49.00	28.50	31.67
33	1705.00	191.00	18361.00	42.00	151.33	47.00	102.00	44.33	97.00	14.00	57.00
34	1003.00		6732.00		234.33	18.67	108.00	71.33	81.67	14.00	35.33
35	2340.33	180.00	15677.00		132.00	29.67	125.67	30.67	127.67		33.00
36	1157.33	155.00	10217.33	48.33	1128.00	22.33	137.67	74.33	79.67	16.33	54.67
37	2975.00	160.00	18891.00		102.67	28.33	139.00	63.00	168.00		59.33
38	1705.00	210.67	14114.67		157.67	19.33	99.67	24.00	124.00		70.33

39	1598.50	187.50	9245.33		70.00	25.00	114.67	43.33	55.67		165.67
40	1118.50	128.00	7598.00	27.00	71.00	13.50	75.67	48.33	41.67	24.00	46.00
41		99.67	5116.33		141.67	16.00	37.00	41.33	47.67	25.33	84.00
42	2215.33	139.50	15401.33		187.33	34.33	110.33	59.67	96.67		84.00
43		81.00	3560.67		169.00		59.67	41.00	55.67	20.00	74.67
44	1761.00	167.67	12928.00		325.67	19.00	127.33	58.67	150.00	18.00	76.67
45	1429.33	144.50	8228.33		107.33	28.67	159.33	58.33	90.67		104.67
46	1363.67	185.00	12324.67		150.00	19.00	146.00	79.00	99.67		88.67
47	3256.33	266.00	5615.67		18.00	26.67	71.33	42.00	191.00		46.67
48	2768.00	126.00	17753.00		132.00	24.33	84.33	26.33	123.67		77.00
49		100.33	3186.00		95.00		28.33	31.00	45.67	21.67	30.00
50	2357.33	242.67	11418.33	38.00	120.67	27.00	106.67	57.00	133.00		152.33
51	964.00	131.50	9180.00	41.00	107.00	32.00	106.00	46.33	57.33	16.00	57.00
52	1570.00	198.67	14378.67	221.00	477.33	36.00	126.00	88.00	47.33	18.50	97.67
53	1654.33	218.00	16248.00	81.67	178.00	29.00	120.33	74.33	120.00		83.00
54	1472.00	182.67	14140.00	108.33	289.33	34.33	92.00	54.67	70.67		47.67
55	1474.67	119.50	11814.67		95.33	34.67	124.67	62.33	127.00		85.33
56	2503.33	196.67	21190.67		197.67	29.67	99.33	44.67	151.33	15.50	100.67
57	1029.67	102.00	10245.67	47.00	142.67	19.50	102.33	69.00	90.33	14.00	72.00
58	1705.00	101.00	9185.67		98.00	15.00	113.33	43.33	120.67	12.00	76.00
59	1922.67	150.67	15156.33		169.00	18.33	105.33	62.67	103.67		49.67
60	1311.00	179.00	11543.67	56.00	225.67	17.67	129.67	72.67	138.00	15.00	70.33
61	1566.50	131.33	9958.67		118.67	24.33	100.00	95.67	138.33	15.00	93.00
62	1087.50	143.00	8887.33	59.00	74.67	20.33	124.00	47.33	100.67		145.67
63	1084.33	124.33	8849.33	82.00	130.33	21.33	68.67	44.67	59.67		59.33
64	1026.50		7943.67		52.00	17.33	122.33	37.33	95.33	13.00	26.00
65	1788.67	159.33	11379.33	73.67	289.00	24.00	102.00	95.67	99.67	16.00	63.00
66	4175.67	111.50	11155.67		47.00	20.33	90.67	45.67	166.33		65.00
67		95.00	5701.67	212.00	187.67	14.00	97.00	66.00	127.33	14.67	52.00
68	920.50	70.00	6764.67	40.00	746.00	13.00	83.67	60.67	77.00	14.00	49.00
69			1748.33		142.33		24.67	35.67	41.67	31.33	30.67
70	1116.50	76.00	7172.67		87.33	19.50	104.33	41.33	109.00		61.00
71	1482.00	180.67	18650.67	184.67	909.67	30.00	101.67	82.67	111.67	14.00	47.67
72	1922.33	169.33	30702.33	181.67	450.67	21.67	120.00	63.33	169.33		50.33
73	1178.00		7438.33		140.67	16.00	101.33	65.67	83.67		62.67
74		76.00	3713.67		117.00	11.00	61.67	45.00	61.00	22.67	27.67
75	1777.50	96.00	10517.00		128.50	21.50	151.00	75.50	111.00	14.00	81.50
76	1332.67	116.00	9701.00	142.67	321.67	25.00	109.67	89.67	86.33	18.00	60.33
77	1568.00	142.50	12655.00	44.00	167.00	21.50	141.00	58.67	122.33		72.67
78	1386.33	102.00	11676.67	75.67	200.00	23.00	112.00	60.00	102.00	13.50	116.00

79	1981.00	119.33	11013.67	54.50	172.00	26.67	140.00	73.00	131.67		88.67
80	952.00	146.00	6349.00	32.00	122.33	12.67	82.00	41.67	59.00		27.67
81	1757.67	153.33	14913.33	148.33	299.33	23.67	148.00	91.33	107.67	13.00	88.00
82	1301.67	191.00	13266.00	152.67	395.33	21.00	112.67	71.67	98.00	15.33	75.67
83	1055.67	81.00	8636.67	28.00	122.33	19.33	117.00	39.33	93.00	11.50	111.67
84	9418.00	748.00	7997.67		39.67	28.33	59.33	51.33	162.67	21.50	21.00
85	1525.33	272.00	8026.00	37.00	134.33	23.00	87.33	51.33	133.00	17.00	41.67
86	2154.00	205.00	32821.67	100.00	162.67	44.50	133.33	88.00	119.00		80.33
87	4254.00		6453.67	93.67	273.33	20.67	101.00	90.00	73.67	13.00	63.33
88	1388.00	120.50	8905.67	171.33	354.67	13.33	122.33	108.67	56.33	14.00	37.67
89		95.00	6993.00	56.00	758.67		87.00	53.33	87.67	15.67	82.67
90	1960.00		8950.00	41.00	107.67	22.50	125.00	55.67	99.67		76.00
91	1022.00		5955.33		94.00	18.00	77.00	45.00	88.67	15.00	47.33
92	1400.67	132.00	7492.33		93.00	18.00	134.00	37.33	93.33		59.33
93	846.33	91.00	7000.67		101.67	21.00	160.33	37.67	63.67	10.00	151.33
94	859.00	92.00	5896.00		75.00	17.00	149.33	38.67	81.33	15.00	124.67
95	1698.00	248.00	14966.67	195.00	699.67	26.33	121.33	118.67	145.00	19.50	115.00
96	1100.00	221.33	13426.67	136.50	4901.67	15.50	154.33	64.67	63.33	14.00	33.33
97		87.50	6678.33		122.67	19.33	145.00	72.00	84.67	16.00	38.00
98	878.00		4708.67		89.33	16.00	108.00	53.67	47.33		36.33
99	2167.00	347.00	18753.00	42.50	496.00	203.00	174.67	44.00	107.67	23.00	142.00
100	1429.67	129.00	9529.67	32.50	566.33	22.33	123.67	48.33	112.67	14.00	110.33
101	1904.67	98.00	9235.67	112.00	210.33	18.00	103.67	120.33	56.33	13.00	67.67
102	2108.00	118.00	6597.33		50.67	13.00	105.33	40.33	149.00		40.00
103	1583.67	99.00	9562.00		99.00	23.50	153.33	50.67	96.00		63.33
104		119.50	4980.33	34.00	453.33	23.50	94.67	61.33	64.67	17.00	141.00
105	1635.67	135.67	12434.67	104.33	313.67	32.50	137.00	69.33	116.33	19.00	157.33
106	1851.50	141.33	9224.00	64.33	543.33	16.33	104.33	87.33	75.33	12.00	53.67
107	869.00		8559.50		88.00	17.50	87.50	47.00	153.00		48.00
108	3272.67	298.00	17479.67	81.00	2291.33	28.50	179.67	266.33	100.33		143.33
109	10115.33	236.67	15075.67	87.33	557.00	24.00	166.33	94.00	115.00	19.00	153.67
110	2298.50		16919.67		77.00	30.00	74.67	29.33	148.67	14.50	35.67
111	1145.00	167.00	13163.33	80.33	344.67	45.33	109.67	41.00	87.00	13.00	191.00
112	1371.50	216.00	9668.00	121.00	444.67	20.50	108.67	68.33	69.67		172.33
113	717.00	100.00	6098.67	26.00	275.67	12.50	61.33	33.33	65.67	23.67	35.00
114	2634.33	347.00	28050.33	399.67	2472.00	26.67	139.33	111.00	126.67	23.67	108.33
115	1376.00	168.67	11536.33	193.67	807.33	12.00	72.00	77.33	70.67	15.00	47.00
116	1879.00	141.33	15747.67	45.00	416.00	21.00	124.67	67.33	137.33		65.33
117	1521.33	110.00	11287.00		136.33	20.67	164.67	54.67	122.00		50.67

118	2091.67	162.33	14484.67	45.00	235.00	24.67	142.00	73.00	120.00		50.00
119	2470.67	140.67	13092.33	63.00	212.67	25.00	149.00	76.33	158.33		84.33
120	2064.00	279.25	40294.25	74.50	577.75	36.50	66.25	72.25	173.50	17.50	177.50
121	1405.67		10043.67	40.00	187.33	22.67	118.00	175.00	115.67	14.00	53.00
122	1302.00	167.67	14013.00	149.33	432.67	22.00	135.67	58.67	178.00	13.00	81.00
123	4826.67	201.33	12885.00	73.33	1035.00	34.00	104.00	66.33	77.67		416.00
124	1695.00	149.00	11592.33		114.67	19.50	124.33	50.33	108.33	13.00	82.67
125	2529.67	163.00	18183.67	46.00	158.00	32.00	147.67	75.33	179.67		115.33
126	2120.67	131.50	11813.67	38.50	212.67	19.33	134.33	58.67	149.33		62.33
127	895.00	271.67	10705.33	107.00	438.00	17.33	94.33	68.67	86.33	15.50	49.67
128	1554.00	127.00	10715.33		1358.33	19.00	136.33	62.00	91.67		90.67
129		87.50	6960.33	39.00	110.67	17.33	127.33	39.33	88.00	15.00	53.67
130	983.00		5739.67	31.00	96.33	23.00	151.67	60.33	83.67	14.00	90.33
131	1546.00	124.33	9119.33	36.00	168.67	19.67	140.00	97.67	108.33	14.67	63.33
132	2027.33	115.50	10531.67		123.33	24.50	120.33	79.00	149.67		76.33
133	1221.00	133.00	9373.67	52.00	250.67	17.67	115.67	64.33	61.67		29.33
134	948.00		4586.33		5853.67		77.67	56.00	41.67		128.67
135	2054.00	130.00	9682.33	50.67	308.33	19.00	107.67	81.33	119.33		49.33
136	1203.00		6727.00		88.00	17.67	112.33	50.00	76.67	18.50	31.00
137	2402.00	132.00	14517.00	37.00	83.00	17.00	102.00	36.33	137.67		31.33
138	2408.67	314.00	16963.00		125.33	19.67	135.33	52.67	162.00		53.33
139	1713.67	90.00	10032.67	71.00	192.00	24.50	149.67	53.33	110.33		117.67
140	1478.00	144.67	10240.00		122.67	20.33	136.00	37.33	92.00		79.33
141	1215.67		8373.67		146.67	20.50	134.67	37.67	104.00	14.00	72.00
142	1184.50	92.67	7894.33		271.33	16.33	106.67	59.33	68.67	13.00	62.67
143		99.00	3842.33		318.33		62.33	39.33	49.00	14.67	39.67
144	2757.00	167.67	11243.00	62.00	631.67	37.67	147.67	91.00	115.33		263.67
145			4968.00		207.67	17.50	126.33	34.00	54.33	17.00	46.00
146	841.00		4635.67		41.00	12.50	104.67	31.33	123.67		52.33
147	961.00		7849.67		196.00	19.33	137.67	38.67	67.33		70.00
148	1178.00	106.50	5346.33		299.33	18.50	91.00	30.67	73.33	16.33	79.00
149	1280.00	99.33	9062.33	55.67	139.67	25.50	147.33	40.00	88.67		114.00
150	805.00		5171.00		60.67	13.50	61.00	31.33	66.00	18.00	33.33
151	1038.00	109.00	6188.00		511.00	14.00	97.33	46.67	71.67	14.00	50.33
152	2997.00	114.00	12725.00		231.33		141.33	69.00	61.33		118.33
153		99.00	3842.33		318.33		62.33	39.33	49.00	14.67	39.67
154	2757.00	167.67	11243.00	62.00	631.67	37.67	147.67	91.00	115.33		263.67
155			4968.00		207.67	17.50	126.33	34.00	54.33	17.00	46.00
156	841.00		4635.67		41.00	12.50	104.67	31.33	123.67		52.33

157	961.00		7849.67		196.00	19.33	137.67	38.67	67.33		70.00
158	1178.00	106.50	5346.33		299.33	18.50	91.00	30.67	73.33	16.33	79.00
159	1280.00	99.33	9062.33	55.67	139.67	25.50	147.33	40.00	88.67		114.00
160	1388.00	120.50	8905.67	171.33	354.67	13.33	122.33	108.67	56.33	14.00	37.67
161	805.00		5171.00		60.67	13.50	61.00	31.33	66.00	18.00	33.33
162		93.50	6789.00		164.67	41.33	112.00	46.67	53.67	13.00	243.00
163	3818.00	161.67	17255.33		780.00	25.50	128.33	47.67	170.00		136.00
164			4471.00	41.00	102.67	18.00	94.67	53.00	29.33		48.67
165	1742.00	172.00	9262.33		116.00	20.00	117.67	51.33	82.67		80.00
166	1753.00	179.00	10655.67	69.00	125.00	37.00	191.67	46.67	104.67		180.33
167	2023.33	130.00	24768.33		156.00	28.33	157.33	57.00	146.67		86.33
168	1647.00	214.33	13811.67	117.33	382.33	24.67	179.67	68.00	96.33		180.33
169	1283.33	150.00	7572.33		107.33	16.00	114.00	39.33	82.00		96.00
170	2117.67	163.00	13226.67		102.67	18.50	163.33	74.00	290.33	14.00	46.67
171	1316.00	123.00	9946.67	72.00	242.67	19.00	93.00	57.67	74.67	17.67	169.33
172	2176.00	228.33	12832.33	84.33	441.33	17.00	93.33	141.33	69.67		133.00
173	750.00		5360.33		145.67	13.50	113.00	56.67	64.00	12.50	39.33
174	1210.67	240.67	8783.33	34.00	264.67	15.00	77.67	48.67	74.33	17.67	62.00
175		76.67	4017.33		82.67	9.00	46.67	36.67	73.00	18.33	24.33
176	1371.67	106.00	8880.67		58.00	16.00	90.67	84.67	123.33	12.00	44.33
177	1825.00	182.33	13295.33		237.67	20.00	72.33	76.33	89.00	16.00	84.33
178	1384.00	99.00	10844.33	58.33	243.67	23.00	109.67	67.00	152.00	21.00	100.67
179	1449.33	116.00	10396.00		192.33	20.50	106.33	56.00	102.33	12.00	59.00
180	1343.00	115.00	7822.67		167.33	21.67	98.00	60.00	74.33		33.33
181	1864.00	148.00	11178.67	70.33	221.33	25.67	106.00	70.00	92.67		74.67
182	1700.00	136.00	10067.67		129.67	20.00	143.67	64.67	105.00		60.67
183	1495.50	98.50	8587.00	65.00	105.67	23.00	98.00	56.67	103.67		66.00
184	1439.00	101.00	7541.00		120.33	13.00	101.33	83.33	105.33	17.00	60.00
185		101.00	6274.67		140.67	15.50	81.00	51.00	87.33	14.50	80.00
186	1751.67	141.00	8607.67	87.67	321.67	20.67	67.33	129.00	74.67	15.00	71.33
187	1481.00	157.00	10263.67		92.67	20.33	154.33	77.33	110.00		50.00
188	1392.50	105.50	8261.67	46.33	191.33	18.67	105.33	66.67	80.33	15.50	65.00
189	1313.33	112.33	10616.33		228.67	27.00	97.33	49.67	123.67	13.50	123.33
190	2286.33	150.33	13213.67	57.00	287.33	17.50	122.33	65.00	149.00		65.33
191	1950.33	126.00	13271.67		475.00	21.00	140.33	74.33	186.33		45.00
192		95.00	9063.33		109.00	21.67	85.00	139.67	57.33	21.50	29.00
193	1410.00	104.00	10121.00	61.00	260.00	23.00	100.00	55.33	95.33	13.67	79.67
194	1841.00	133.00	11897.00		225.00	25.67	138.00	109.33	113.33		57.00

195	1209.50		9906.33	120.50	215.33	28.33	119.33	95.00	124.00	19.00	95.33
196	1236.67	99.00	9012.00	36.00	294.67	26.00	121.67	59.33	110.67		77.33
197	1445.00	133.67	7817.33	261.33	213.00	17.00	109.67	99.67	84.67		59.33
198	2186.00	142.33	12695.33		176.00	25.00	143.33	121.67	117.67		82.67
199	1714.67	89.00	7095.33		91.67	20.33	121.00	45.33	103.67		48.33
200	1353.00	158.33	12087.33	65.67	235.67	21.00	106.00	72.33	80.67	13.00	108.33
201	2557.00	108.00	10950.00		56.33	20.33	101.00	42.00	199.33	14.00	45.33
202	1471.33	125.33	10967.67	70.00	190.00	25.00	99.67	82.33	114.33	15.00	126.33
203	1829.00	93.00	9362.00	75.00	456.00	22.00	114.33	107.67	111.67	14.00	111.00
204	1036.00	153.67	10331.67	241.00	536.67	19.00	101.67	60.00	101.67	18.00	94.33
205	2767.00	284.00	9514.00		330.33	27.00	123.67	133.00	102.33	13.00	97.00
206	1720.67	144.50	11484.00		108.00	19.50	186.33	100.33	86.67	13.00	69.33
207	1702.67	144.67	11631.67		102.00	19.67	117.67	39.00	155.00		55.33
208	4973.67	314.67	26377.33	81.33	477.67	34.67	147.00	309.67	136.00		123.00
209	2201.33	210.33	12576.67	62.00	185.67	24.00	187.33	89.67	86.33	16.00	170.00
210	1939.67	143.50	11370.67	69.33	537.67	32.00	124.00	103.33	72.00	17.00	199.67
211	2214.00	128.50	12383.33	72.33	212.67	26.00	113.33	70.00	116.67		127.33
212	1757.33	128.00	11278.67	36.00	97.67	27.33	164.33	52.00	97.33		142.33
213	1103.00	150.00	9394.67	55.67	340.00		131.33	74.67	112.33		260.00
214	5054.00	282.00	21164.67	183.00	2494.67		120.00	148.00	123.00		453.33
215	2201.00	206.67	18556.33	88.33	336.00	30.00	150.00	79.33	82.33		170.33
216	2166.33	120.00	11947.67		70.33	20.67	144.33	47.67	182.33		56.67
217	1410.67	137.67	12392.67	45.67	183.00	22.67	155.67	46.00	153.00		86.67
218	2432.00	123.33	10392.67		91.00	21.33	145.00	56.33	149.67		62.67
219	1415.00	142.00	11285.33	63.00	123.33	32.67	167.00	41.00	65.67		92.67
220	2171.33	137.33	10962.00	93.00	496.00	31.00	129.33	116.33	69.33	17.00	191.33
221	6417.00	294.67	18817.33	338.50	469.33	29.00	134.33	144.33	103.00	19.00	191.00
222	1246.00	214.33	12090.67	54.00	183.33	24.33	147.67	75.00	112.00	18.50	93.33
223	2002.00	221.67	15638.33	78.33	210.67	32.00	168.67	87.00	136.33		130.67
224	2075.50	167.33	14009.33	73.67	392.67	42.00	199.00	75.33	172.67		252.33
225	1799.67	124.67	13378.67	78.67	376.33	27.33	156.00	95.67	128.33		130.67
226	1942.33	173.33	13363.00	89.00	766.67	39.00	112.00	78.67	95.67	17.33	161.67
227	1625.67	95.00	8429.67	50.00	123.67	23.50	139.67	59.67	125.33		91.33
228	2310.00	156.33	17229.00	139.00	463.00	34.67	181.33	69.33	174.33		115.00
229	3575.00	212.50	13050.00	85.00	658.33		148.00	88.00	106.00	16.00	160.33
230	1977.67	146.00	9899.00		90.00	27.00	124.33	47.33	97.67		118.67
231	1941.67	180.50	13354.67	43.00	170.67	23.00	142.00	51.33	125.33		97.67
232	1304.00	153.00	10838.67		149.33	33.33	162.67	60.00	74.33	20.00	124.67
233	2221.67	129.00	10896.33	38.50	163.00	23.67	124.67	57.67	104.33		104.33
234	1353.67	146.00	9005.33	57.00	269.67	28.00	110.67	55.33	117.67	19.00	67.33
235	1555.00	112.33	10914.33	79.67	423.67	25.50	104.00	76.00	89.00		105.67

236	1334.00	120.00	8751.00	106.00	354.33	12.00	81.00	56.33	91.00	16.00	48.33
237	1585.33	146.00	13560.33	224.33	369.67	31.50	120.33	59.67	140.33	13.00	127.00
238	1608.00	103.00	5879.00		1201.67		90.67	87.33	45.00	13.00	318.67
239		147.00	8972.00	40.00	174.33	28.67	139.00	64.67	88.00	15.00	104.67
240	1262.33	174.67	9679.33	46.00	443.33	30.50	142.33	53.00	67.00		202.33
241	1555.50	152.33	17357.33	45.50	301.67	33.67	125.33	145.33	101.33		86.00
242	989.00		4702.67		51.67	23.50	133.00	38.33	74.67	13.00	236.67
243	2241.00	102.50	8339.67	52.00	291.00		102.33	110.67	112.67	26.00	268.00
244		131.00	7098.33	49.67	581.00	17.50	68.33	43.67	71.33	16.33	85.33
245	1220.00		9155.00		177.00	25.50	145.33	45.67	107.00		171.33
246	1024.33	135.00	9362.00		97.00	28.33	116.00	50.00	130.33	15.00	94.67
247	952.00	84.50	4972.67	108.00	266.67	20.00	34.00	56.67	46.67	16.67	107.00
248	2793.33	147.50	14014.67	43.00	105.67	27.00	120.67	48.67	155.67		105.67
249	2012.00	157.00	10578.00	77.67	270.33	17.50	113.67	77.00	90.67	15.00	130.00
250	1704.00	91.00	7937.00		157.67	18.33	114.67	73.67	116.67		50.67
251	1148.00	145.00	11285.33	101.00	312.00	21.00	118.33	53.00	118.00	18.50	65.67
252	2240.67	191.33	14076.33	107.67	374.00	25.67	179.67	87.33	128.33	18.00	152.00
253	1356.50	190.00	11026.33		182.33	26.00	162.00	59.33	103.00		109.33
254	1322.50		8518.67		1004.33	25.00	93.00	122.67	69.33	15.50	77.67
255	1074.00	86.00	7668.33		72.67	27.00	131.33	40.00	83.33	12.00	104.00
256	1523.50	183.00	8041.33	47.00	468.67	35.50	88.67	141.33	63.00	24.00	254.33
257	3211.67	260.50	13569.67	155.33	557.67	38.50	94.67	93.00	102.00		252.33
258		84.00	4189.67		74.33	21.00	58.00	36.00	70.00	21.00	78.67
259	1032.67	283.50	13341.00	45.67	603.00	24.00	69.33	76.00	56.67	14.00	106.67
260	2861.67	268.67	16110.00	98.33	344.33	34.00	129.33	106.67	136.33		143.00
261	1616.50	179.33	10836.33	63.00	293.33	32.00	133.33	75.33	101.33	22.00	162.33
262	1163.00	137.33	6898.00	47.00	259.67	20.50	79.67	62.33	73.67	16.00	106.33
263	1187.00	168.33	9767.67		244.33	27.00	220.67	133.00	99.00	24.50	60.33
264	2877.50	288.00	12158.67	96.00	517.33	29.00	117.67	70.67	75.00	16.67	65.67
265	1451.00	103.00	5729.67		184.00	20.00	121.00	61.33	49.00	21.00	30.00
266	1818.50	219.67	14506.00	167.67	782.00	24.67	159.67	92.00	120.33		81.67
267	1443.67	464.50	11507.00	99.00	559.00	42.33	167.33	93.67	75.67		56.67
268	1283.50	249.00	6906.67		97.33	21.00	174.00	114.67	67.67		28.67
269	2925.67	255.67	21573.00	229.00	806.00	39.00	149.33	93.00	130.33	16.00	171.67
270	1359.00	137.00	9494.00	69.33	239.33	24.00	107.67	67.67	98.67		140.67
271	1154.50	103.50	7920.00	99.33	582.00		85.67	57.33	68.00		229.00
272	2385.00	190.33	9478.33	47.00	508.00	25.50	64.67	96.67	51.33		256.67
273	1897.67	196.50	12730.33	47.00	639.00	76.33	146.33	88.00	95.33		557.00
274	3091.67	208.33	18908.67	43.00	435.33	30.00	157.00	153.33	110.33		163.33
275	1565.33	142.50	11601.33		350.00	19.67	158.00	62.00	125.00	14.00	34.33

276		120.00	8022.67	129.33	578.67	15.67	100.33	48.33	76.33	14.00	63.33
277	1972.00	171.00	11422.67	207.50	1500.67	27.33	113.67	128.00	96.00	16.00	59.67
278	1551.50	197.67	14044.67	148.67	1096.67	29.67	131.00	99.67	114.33	15.00	52.67
279	900.00	141.50	5767.67	63.67	5336.33		58.00	61.33	45.33	16.33	218.00
280	1891.67	267.00	13637.33	160.33	707.00	37.00	104.33	98.33	73.67	15.00	429.33
281	6143.33	279.00	13902.67	94.00	991.00	47.67	115.00	129.00	85.00		467.67
282	5688.67	163.50	11379.33	236.33	526.00	28.00	121.00	83.33	95.33	17.50	256.00
283	2169.50	142.09	10419.93	436.47	109.36	23.79	116.71	46.71	119.26	20.11	109.17
284	2632.00	556.00	15756.00	138.33	912.33	30.00	118.67	79.33	90.67	15.00	247.67

Anexo 1.3 - Especificações técnicas do Espetrómetro de Fluorescência de Raio-X Innov-X Systems.

- Peso: 1.6 kg com baterias.
- Fonte: tubo raio-X, ânodo de Ag ou W, 10-40 kV, 5-50 uA.
- Detetor: Diodo Si PiN, termoelectricamente arrefecido, resolução <280 eV.
- Bateria: Baterias Li-ion.
- Armazenamento: no mínimo 10000 testes com espetro.
- Computador: HP iPAQ com processador Intel, memória mínima de 64 Mb, sistema operativo Windows CE.
- Acessórios; Transferência de dados por *Bluetooth*, *wireless* LAN, outros acessórios do PDA.

Condições de Operação:

- Temperatura: 0- 40° C.
- Humidade: 10 – 90% humidade relativa.
- Altitude até 2000 metros.

ANEXO 2

Anexo 2.1 – Estatísticos descritivos dos restantes elementos.

	Fe	Mn	Rb	Sr	Ti	Zr
Número de pontos	284	252	284	284	257	284
Mínimo	1748.3	70	24.7	23	717	29.3
Máximo	40294.3	748	220.7	309.7	10115.3	290.3
Intervalo	38545.9	678	196	286.7	9398.3	261
Média	10696.3	156.3	115.3	67.3	1829.1	101.2
Mediana	10151.7	140.1	115.3	59.7	1568	97.5
Moda	11379.3	99	117.7	48.3	1705	103.7
Variância	22600941	5533.4	1038.5	1084.8	1211120	1318.9
Desvio Padrão	4754	74.4	32.2	32.9	1100.5	36.3
Coef. Variação (%)	0.4	0.5	0.3	0.5	0.6	0.4
Coef. Assimetria	1.9	3.3	0	2.7	4	0.9
Curtose	10.5	21.6	3.2	16.9	25.2	4.9
1º Quartil	7883.2	109.8	94.9	45.7	1246	73.9
3º Quartil	12845.5	179.1	137.7	79	2053.7	123.1

Anexo 2.2 – Teste Kolmogorov-Smirnov.

Tamanho da amostra	Nível de significância para D				
	0.2	0.15	0.1	0.05	0.01
1	0.9	0.925	0.95	0.975	0.995
2	0.684	0.726	0.776	0.842	0.929
3	0.565	0.597	0.642	0.708	0.828
...
16	0.258	0.274	0.295	0.328	0.392
17	0.25	0.266	0.286	0.318	0.381
18	0.244	0.259	0.278	0.309	0.371
19	0.237	0.252	0.272	0.301	0.363
20	0.231	0.246	0.264	0.294	0.356
25	0.21	0.22	0.24	0.27	0.32
30	0.19	0.2	0.22	0.24	0.29
35	0.18	0.19	0.21	0.23	0.27
mais de 35	$\frac{1.07}{\sqrt{N}}$	$\frac{1.14}{\sqrt{N}}$	$\frac{1.22}{\sqrt{N}}$	$\frac{1.36}{\sqrt{N}}$	$\frac{1.63}{\sqrt{N}}$

Anexo 2.3 - Resultados teste Kolmogorov-Smirnov para os restantes elementos.

Elemento	Desvio Máximo	Desvio Crítico	Resposta
Fe	0.1016	0.0807	Rejeitar H0
Mn	0.1569	0.0857	Rejeitar H0
Rb	0.0321	0.0807	Não rejeitar H0
Sr	0.1185	0.0807	Rejeitar H0
Ti	0.1907	0.0848	Rejeitar H0
Zr	0.0546	0.0807	Não rejeitar H0

ANEXO 3

Anexo 3.1 – Valores Próprios.

	Valor Próprio	% Exp	% Acum
1	1.421	28.4	28.4
2	1.265	25.3	53.7
3	0.953	19.1	72.8
4	0.785	15.7	88.5

Anexo 3.2 – Coordenadas das variáveis nos eixos fatoriais.

Coordenadas das variáveis nos eixos fatoriais	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4
As	0.60	-0.53		
Cu	0.54	0.62		
Mo			0.77	
Pb	0.62		-0.59	
Zn		0.69		-0.53

Anexo 3.3 – Coordenadas dos indivíduos nos eixos fatoriais.

Coordenadas dos indivíduos nos eixos fatoriais	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4
9			0.71	
13			0.68	
17			0.92	
32			1.63	
40			1.05	
57	-0.56			
68	-0.58			
71		0.56		
83	-0.61		-0.59	
95	0.50			
96	0.62	2.45		-2.04
99	2.27	-2.20	0.59	-1.87
106	-0.63			
111			-0.77	
113			1.07	
114	1.66	1.63	0.70	
115		0.70		
121	-0.60			
129	-0.62			
130	-0.51			
131	-0.57			
188	-0.50			
221	1.08			0.80
237			-0.58	
256	0.93	-0.75		
261		-0.53		
269	0.75			
277		0.86		
278		0.50		
280	1.40		-1.57	
282	0.97		-0.62	0.59
283	0.66		-0.79	
284	0.96	0.76		1.16

Anexo 3.4 – Matriz de correlações (Pearson e Spearman) entre as variáveis.

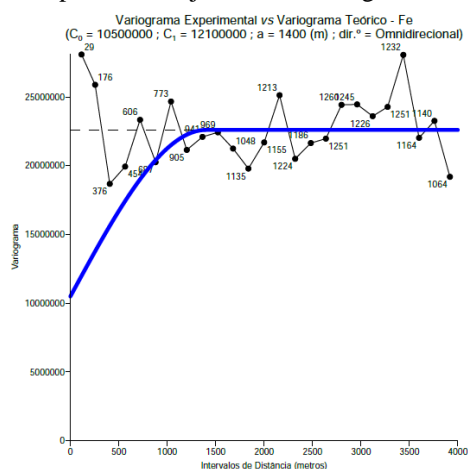
	As	Cu	Mo	Pb	Zn
As	1	0.163873	0.164417	0.647602	0.171068
Cu	-0.03356	1	0.017446	0.118894	0.437783
Mo	0.203366	0.090561	1	0.08188	0.093166
Pb	0.272146	0.14678	0.051863	1	0.104016
Zn	0.002977	0.297555	0.015911	-0.01895	1

ANEXO 4

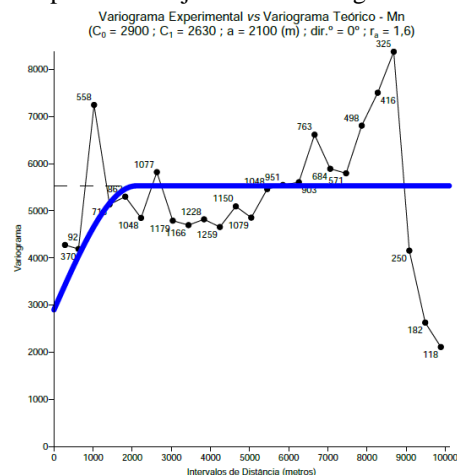
Anexo 4.1 – Análise Estrutural dos restantes elementos.

Elemento	Modelo	Alcance (a)	Efeito Pepita (C0)	Dist. Intra-patamar (C1)	Dir. Principal de Anisotropia	Razão de Anisotropia
Fe	Esférico	1400	10500000	12100000	0	1
Mn	Esférico	2100	2900	2630	0	1.6
Rb	Esférico	785	0	1040	0	1.4
Sr	Esférico	1700	400	685	110	1.6
Ti	Esférico	900	0	1.21E+06	120	1.5
Zr	Esférico	3500	430	890	30	1.3

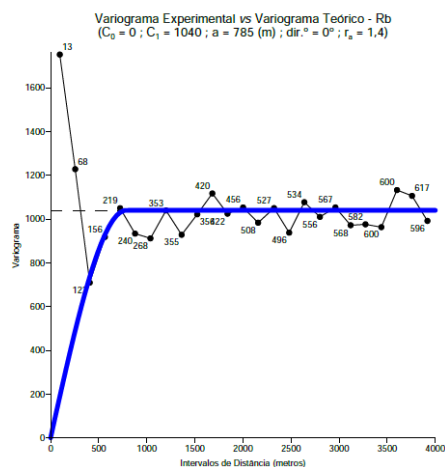
Anexo 4.2 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Fe.



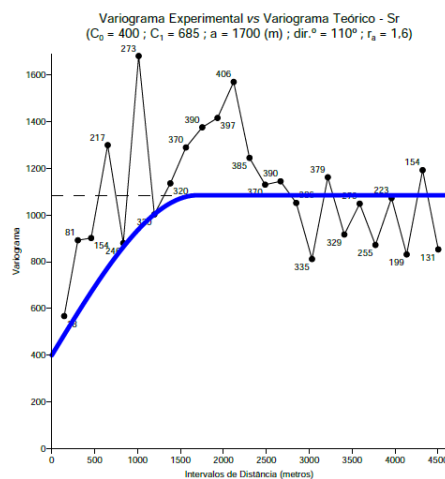
Anexo 4.3 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Mn.



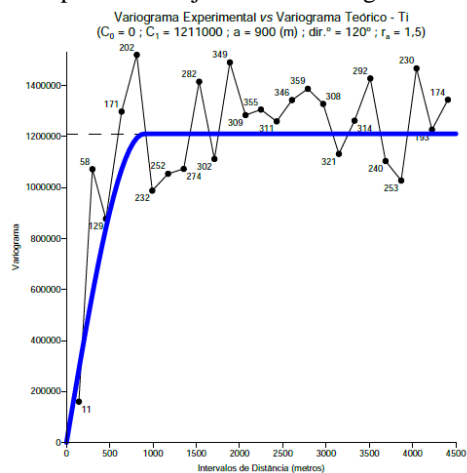
Anexo 4.4 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Rb.

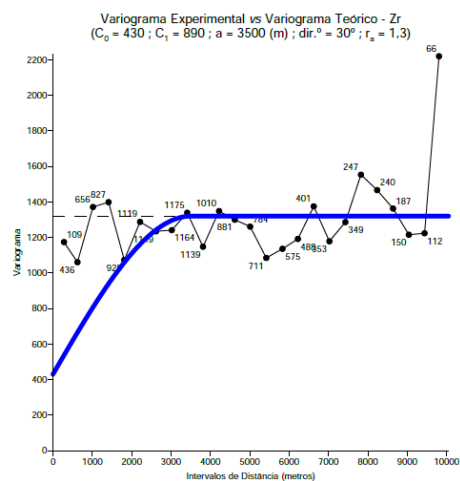


Anexo 4.5 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Sr.



Anexo 4.6 – Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Ti.



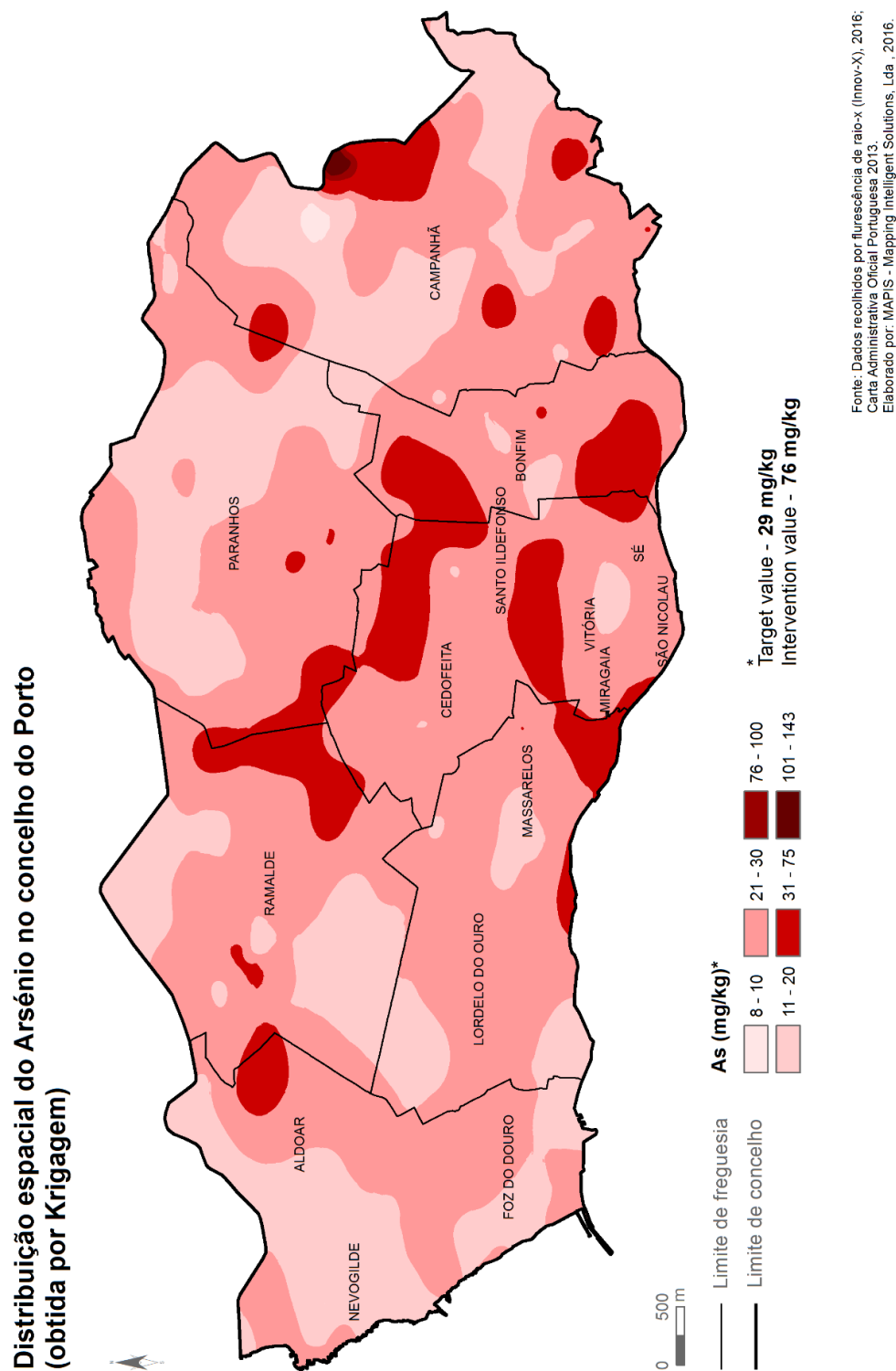
Anexo 4.7 - Variograma experimental ajustado ao variograma teórico para o elemento Zr.**Anexo 4.8** – Número de pontos obtidos na estimação de pontos para os restantes elementos.

Elemento	Nº de pontos iniciais	Grelha	Nº de pontos finais
Fe	284	45 linhas x 100 colunas	4500
Mn	252	45 linhas x 100 colunas	4500
Rb	284	45 linhas x 100 colunas	4500
Sr	284	45 linhas x 100 colunas	4500
Ti	257	45 linhas x 100 colunas	4500
Zr	284	45 linhas x 100 colunas	4500

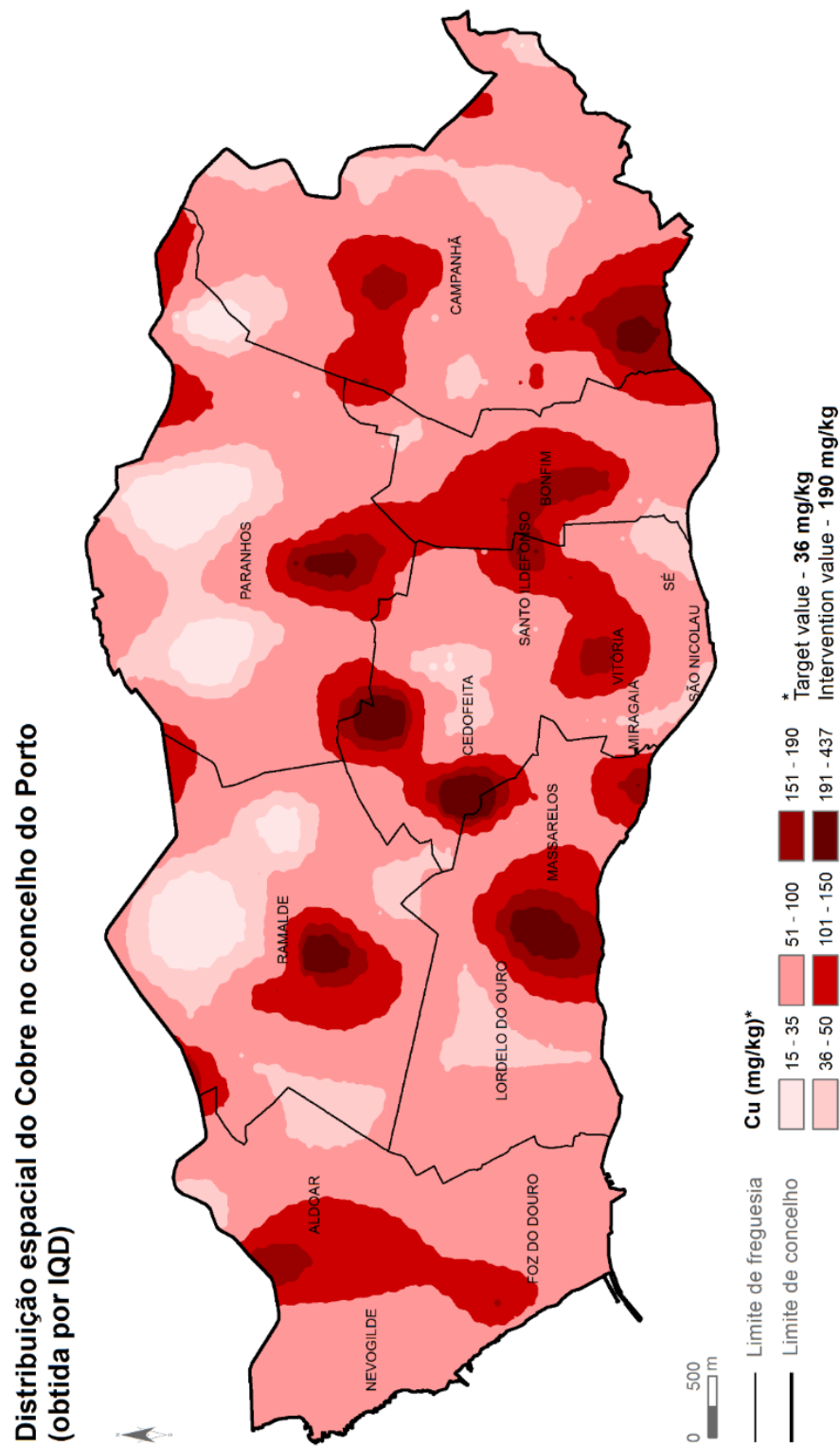
Anexo 4.9 – Estatísticos descritivos dos pontos obtidos por estimação para os restantes elementos.

	Fe	Mn	Rb	Sr	Ti	Zr
Mínimo	5735.04	96.34	30.76	34.75	606.35	64.9
Máximo	19982.21	335.06	208.9	174.4	8675.13	154.2
Média	10495.97	149.87	112.23	65.14	1773.53	99.37
Mediana	10388.13	145.04	110.68	63.12	1668.43	98.25
Variância	3956417	834.36	399.65	187.32	404302.3	190.7
Desvio Padrão	1989.07	28.89	19.99	13.69	635.85	13.81
Intervalo	14247.17	238.72	178.15	139.65	8068.78	89.29
Coef. Variação	0.19	0.19	0.18	0.21	0.36	0.14
Coef. Assimetria	0.35	1.14	0.26	1.54	3.3	0.29
Curtose	3.3	5.53	4.01	8.69	22.05	2.5

ANEXO 5

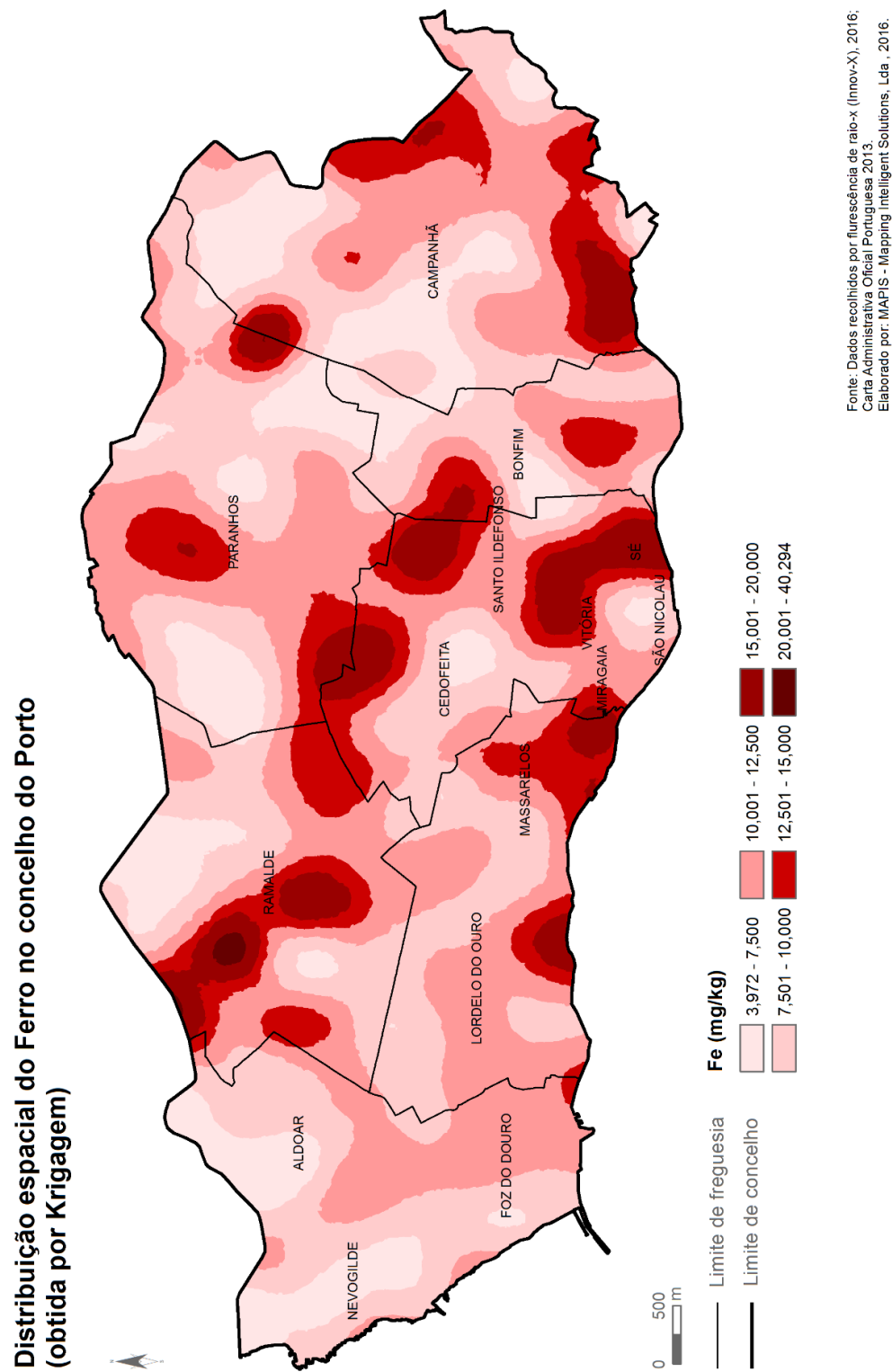


Anexo 5.1 - Representação gráfica da distribuição espacial do As.

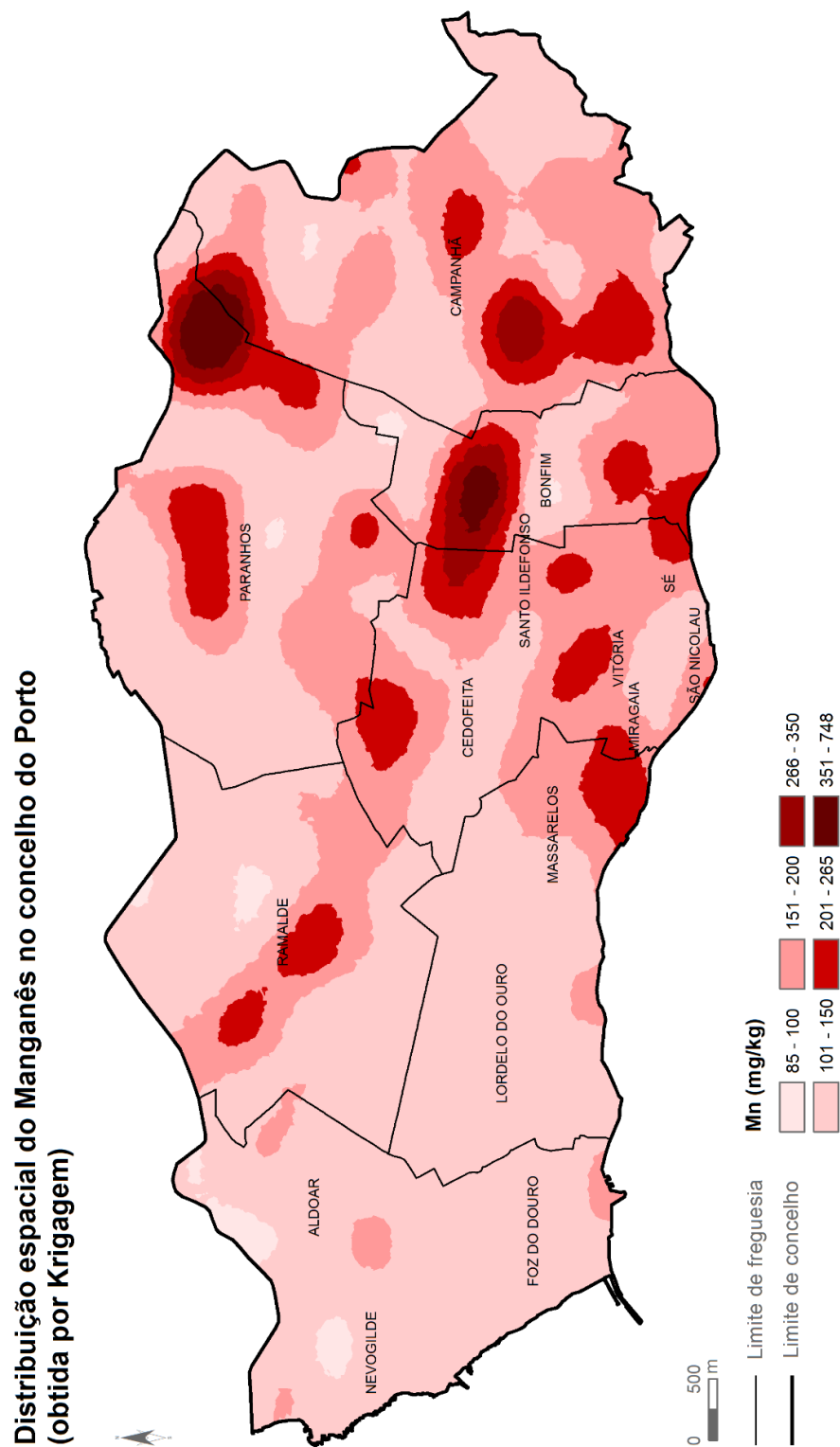


Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raio-x (Innov-X), 2016;
Carta Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPIS - Mapping Intelligent Solutions, Lda , 2016.

Anexo 5.2 - Representação gráfica da distribuição espacial do Cu.

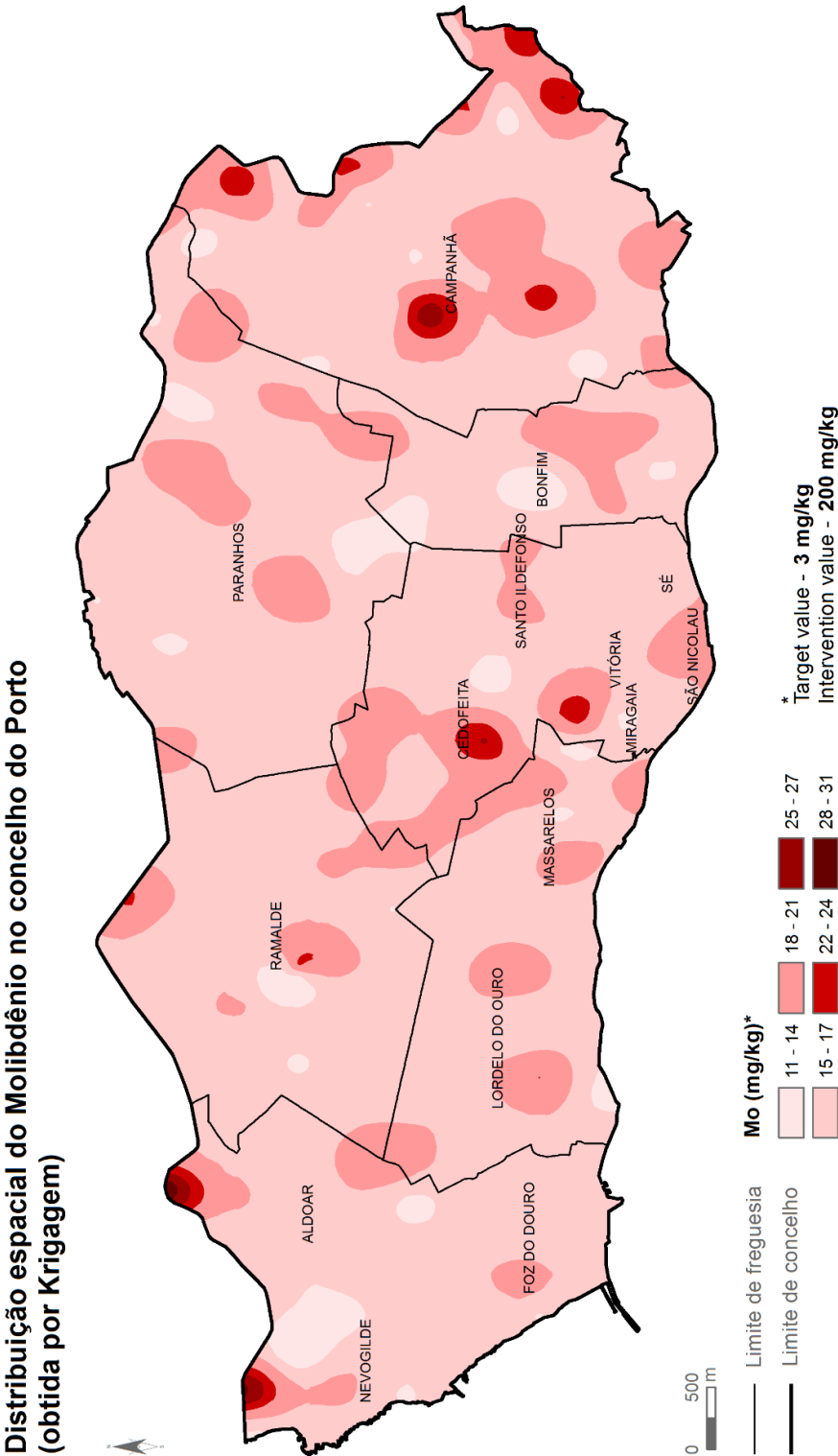


Anexo 5.3 - Representação gráfica da distribuição espacial do Fe.



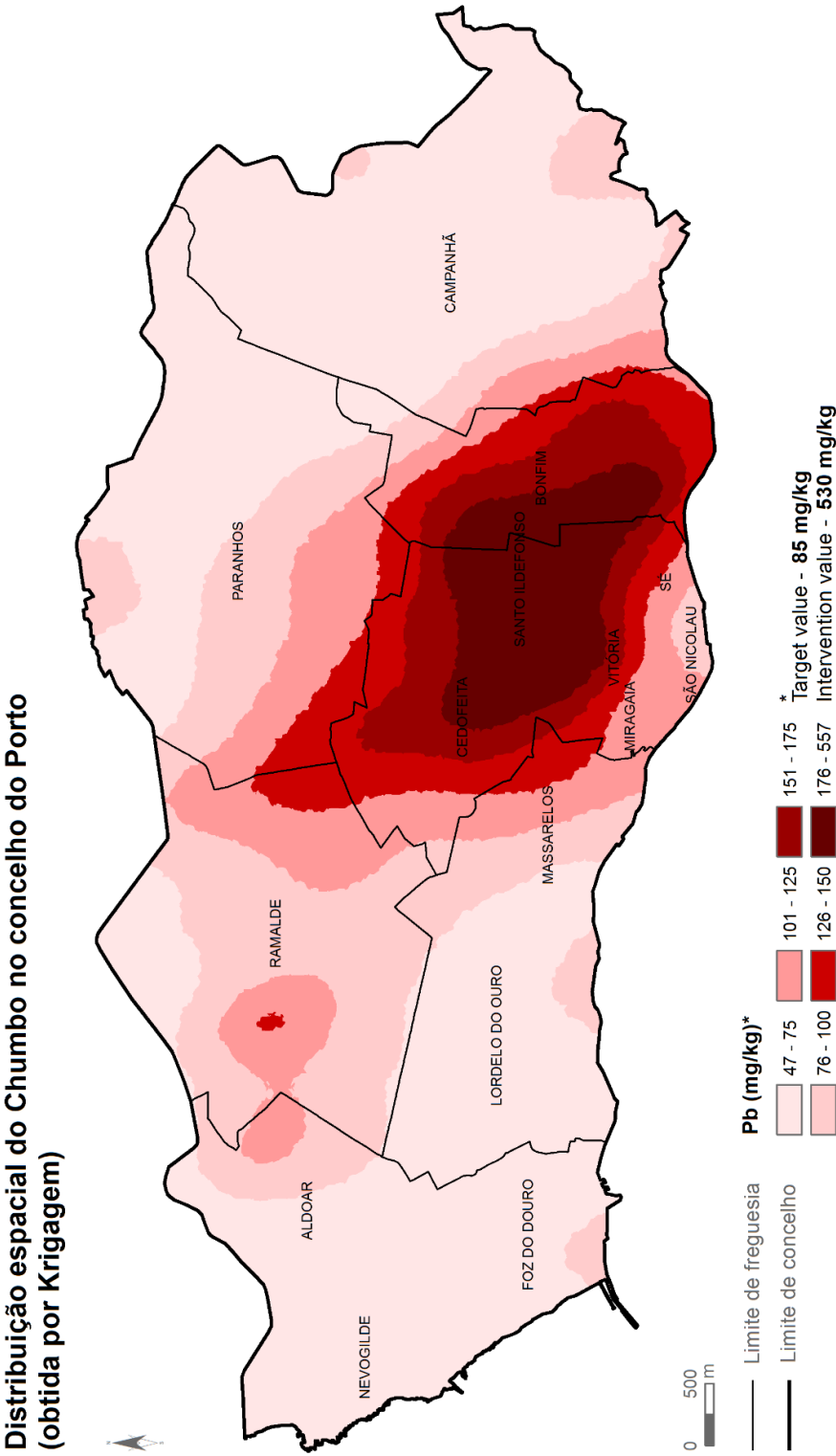
Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raio-x (Innov-X), 2016; Carla Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPIS - Mapping Intelligent Solutions, Lda, 2016.

Anexo 5.4 - Representação gráfica da distribuição espacial do Mn.



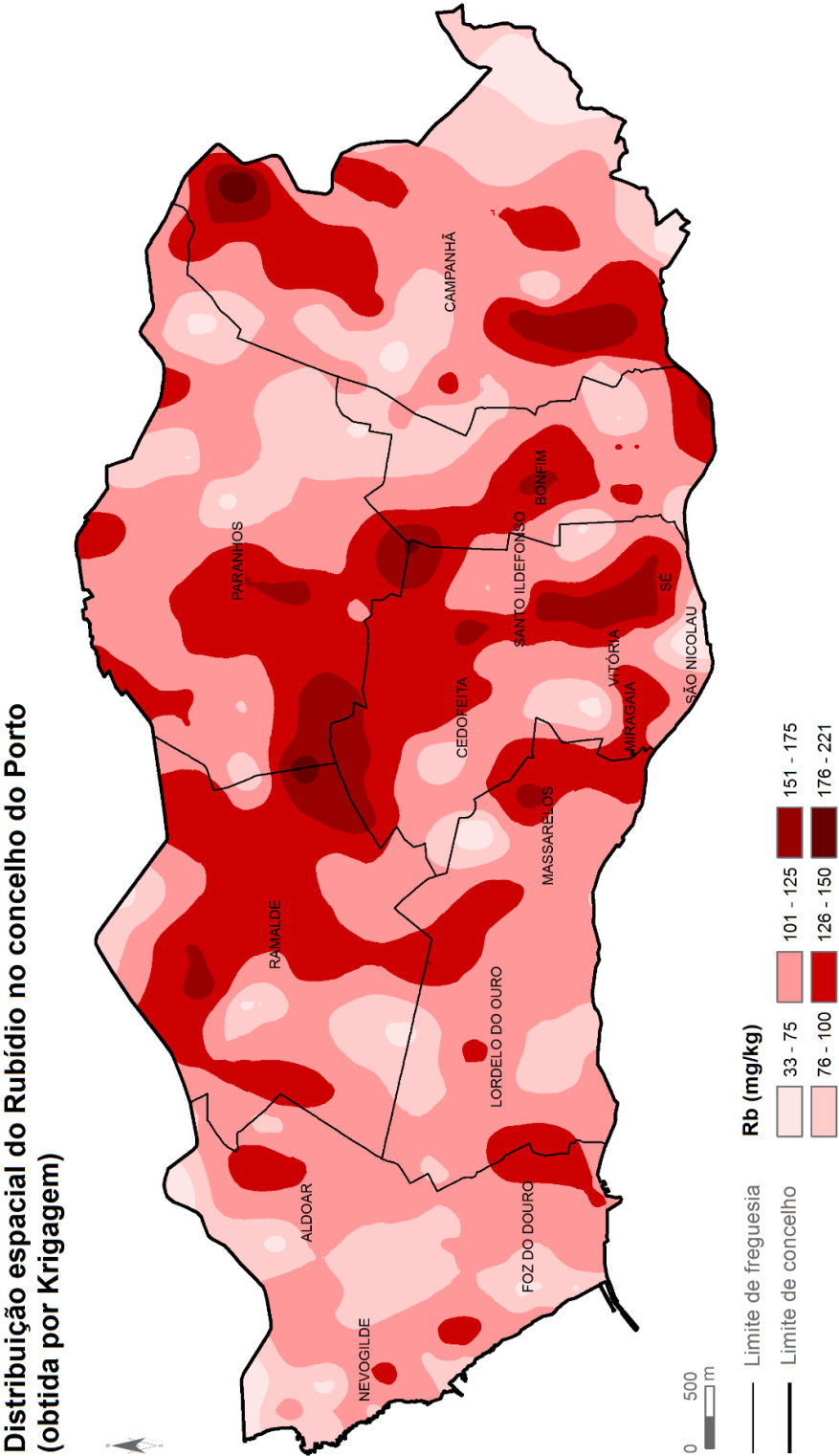
Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raios-X (Innov-X), 2016;
Carta Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPIS - Mapping Intelligent Solutions, Lda , 2016.

Anexo 5.5 - Representação gráfica da distribuição espacial do Mo.



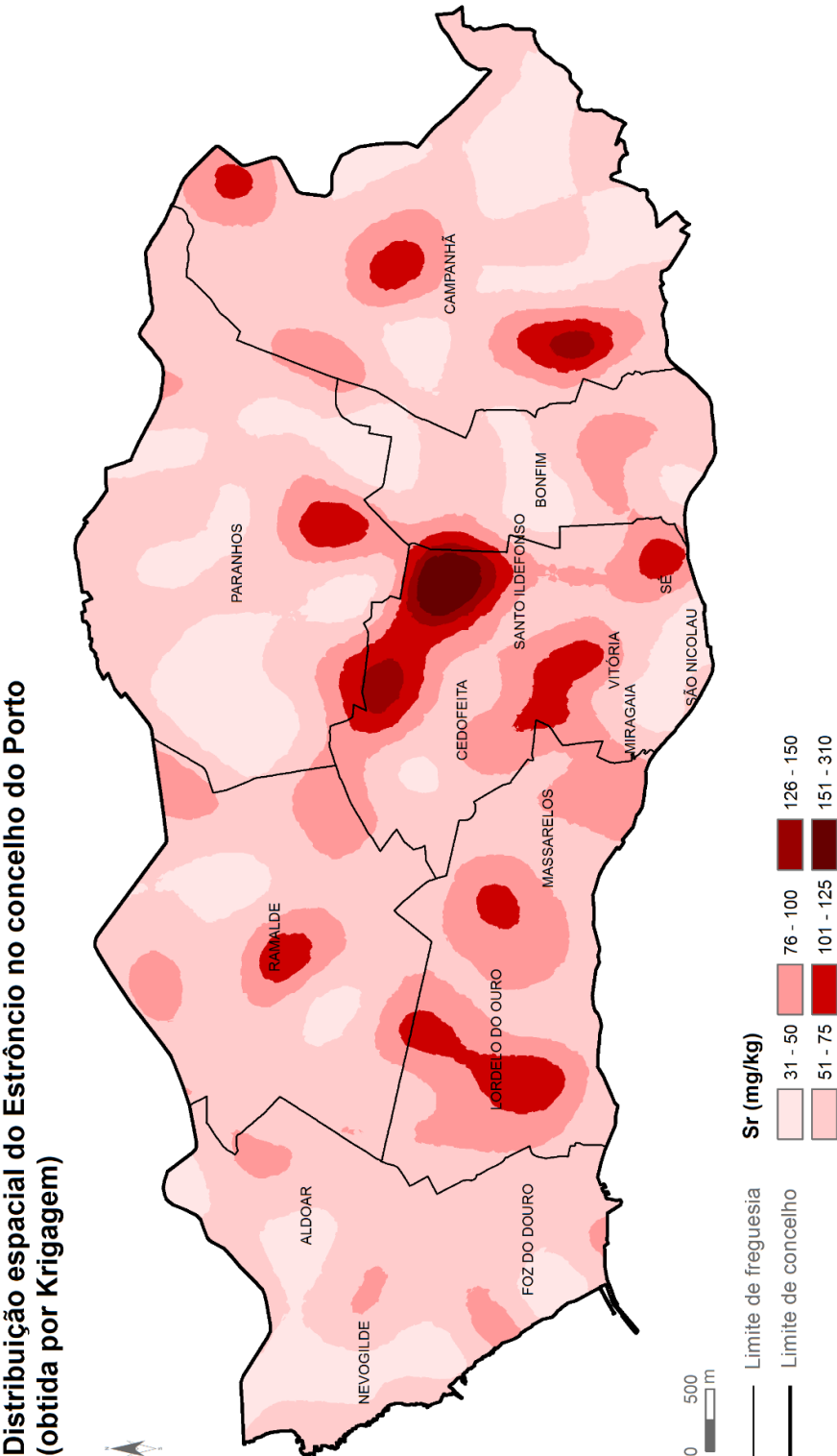
Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raios-X (Innov-X), 2016;
Carta Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPIS - Mapping Intelligent Solutions, Lda, 2016.

Anexo 5.6 - Representação gráfica da distribuição espacial do Pb.



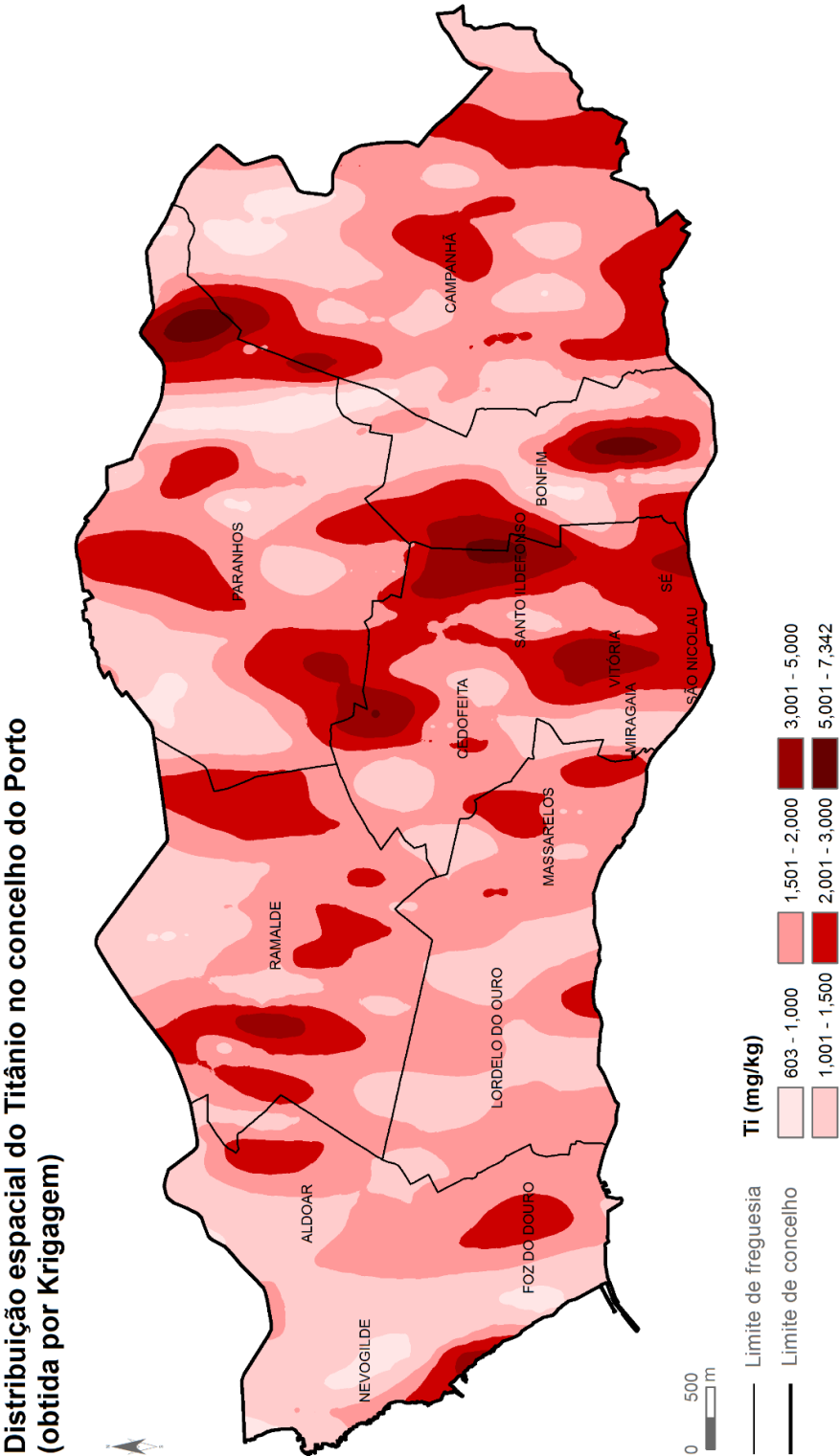
Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raios-X (Innov-X), 2016;
Carta Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPIS - Mapping Intelligent Solutions, Lda, 2016.

Anexo 5.7 - Representação gráfica da distribuição espacial do Rb.



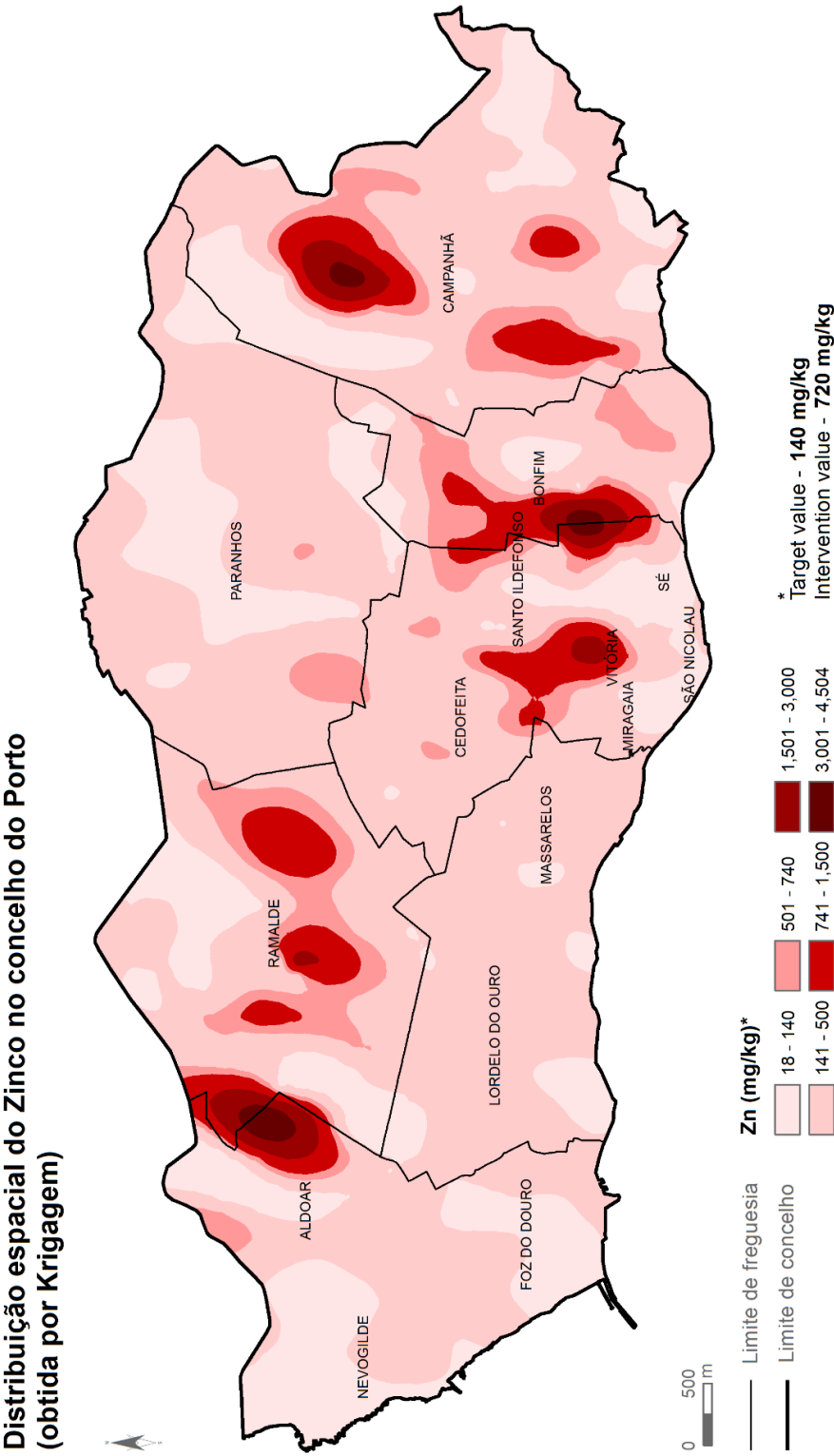
Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raio-x (Innov-X), 2016;
Carta Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPIS - Mapping Intelligent Solutions, Lda , 2016.

Anexo 5.8 - Representação gráfica da distribuição espacial do Sr.



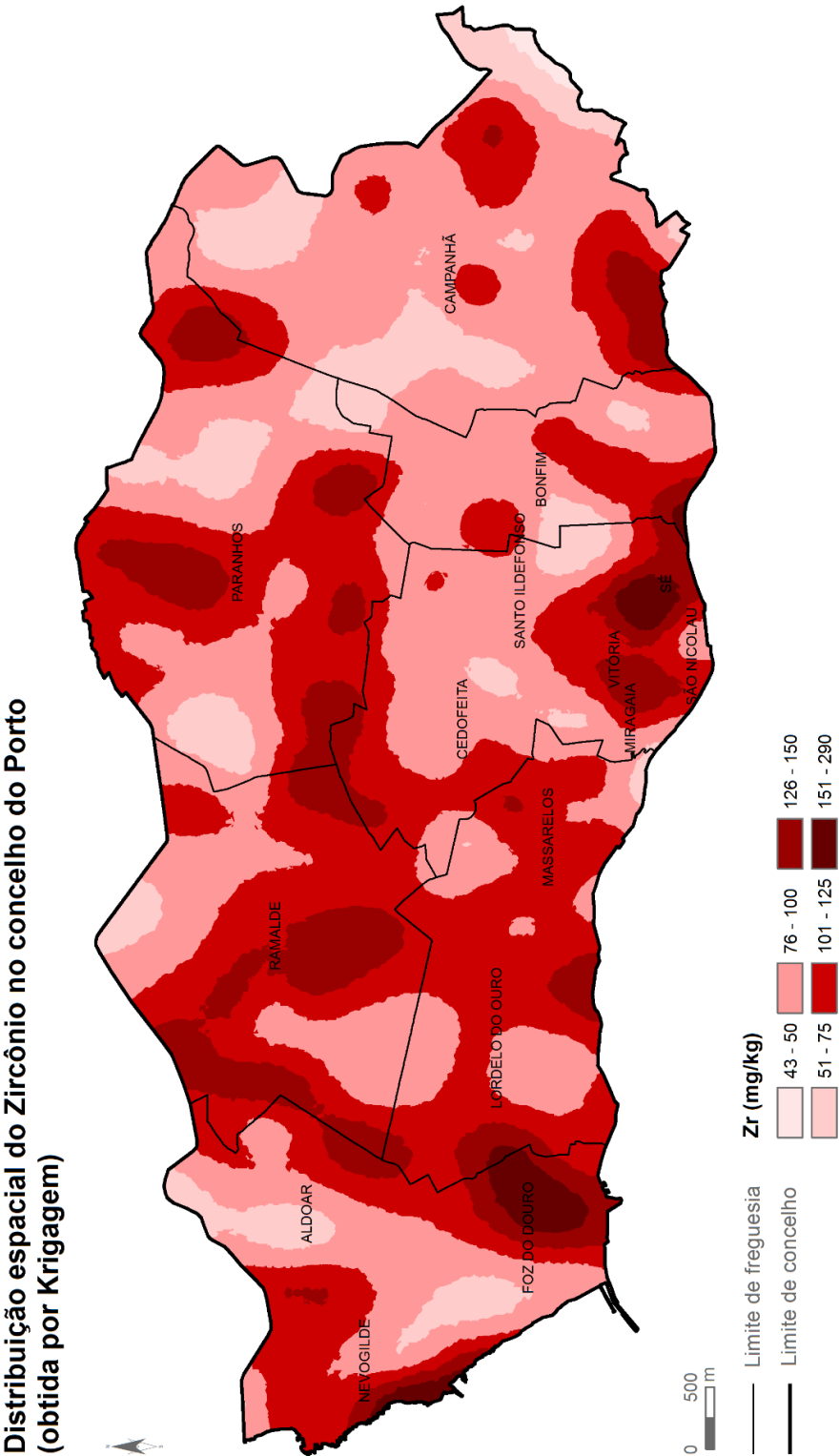
Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raios-x (Innov-X), 2016;
Carta Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPIS - Mapping Intelligent Solutions, Lda , 2016.

Anexo 5.9 - Representação gráfica da distribuição espacial do Ti.



Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raios-X (Innov-X), 2016;
Carta Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPS - Mapping Intelligent Solutions, Lda , 2016.

Anexo 5.10 - Representação gráfica da distribuição espacial do Zn.

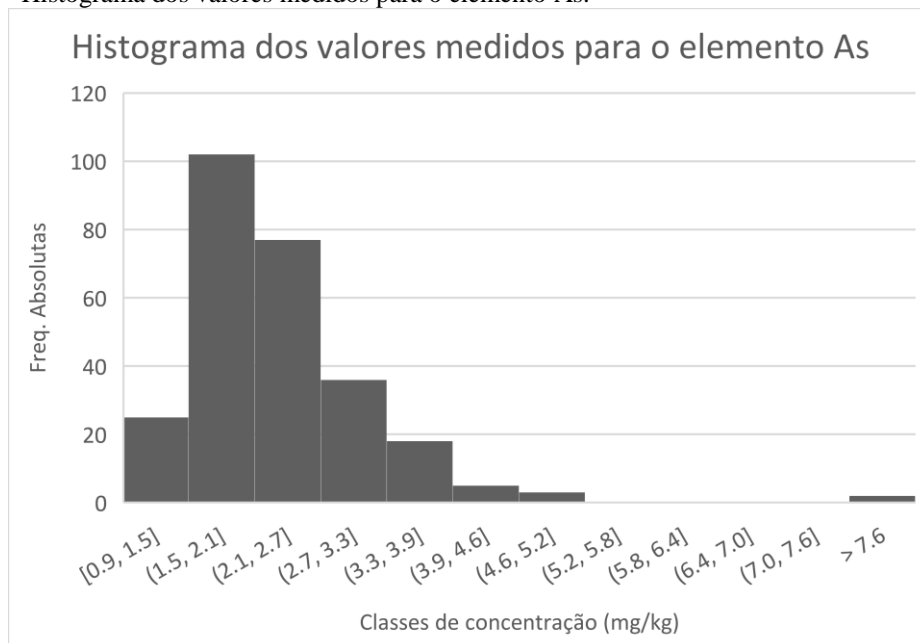


Fonte: Dados recolhidos por fluorescência de raios-x (Innov-X), 2016;
Carta Administrativa Oficial Portuguesa 2013.
Elaborado por: MAPIS - Mapping Intelligent Solutions, Lda , 2016.

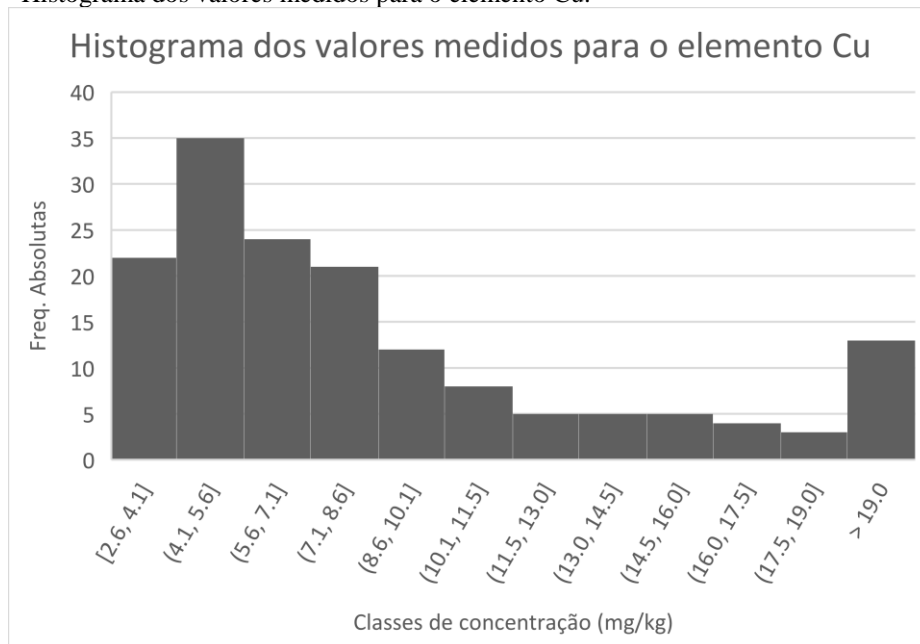
Anexo 5.11 - Representação gráfica da distribuição espacial do Zr.

ANEXO 6

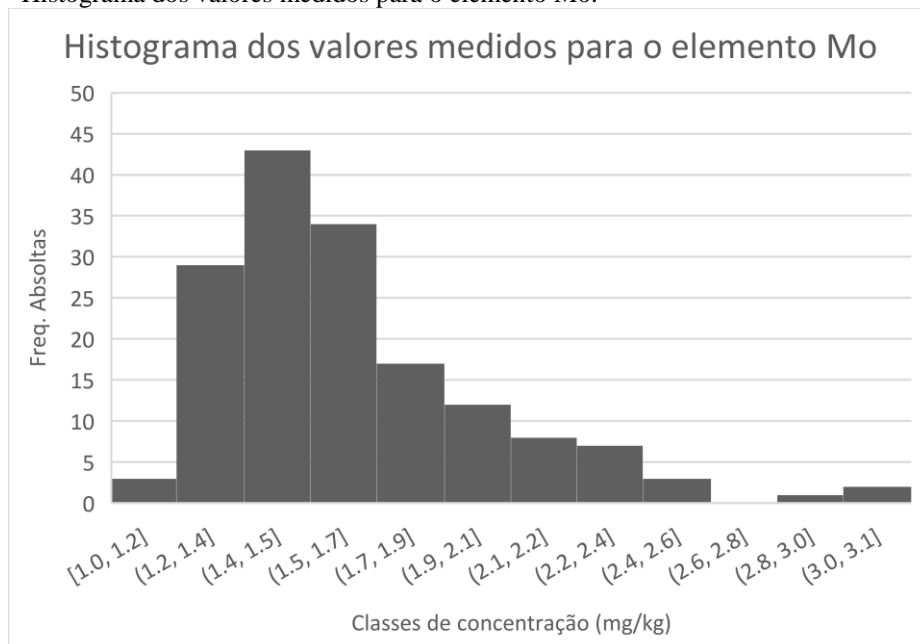
Anexo 6.1 – Histograma dos valores medidos para o elemento As.



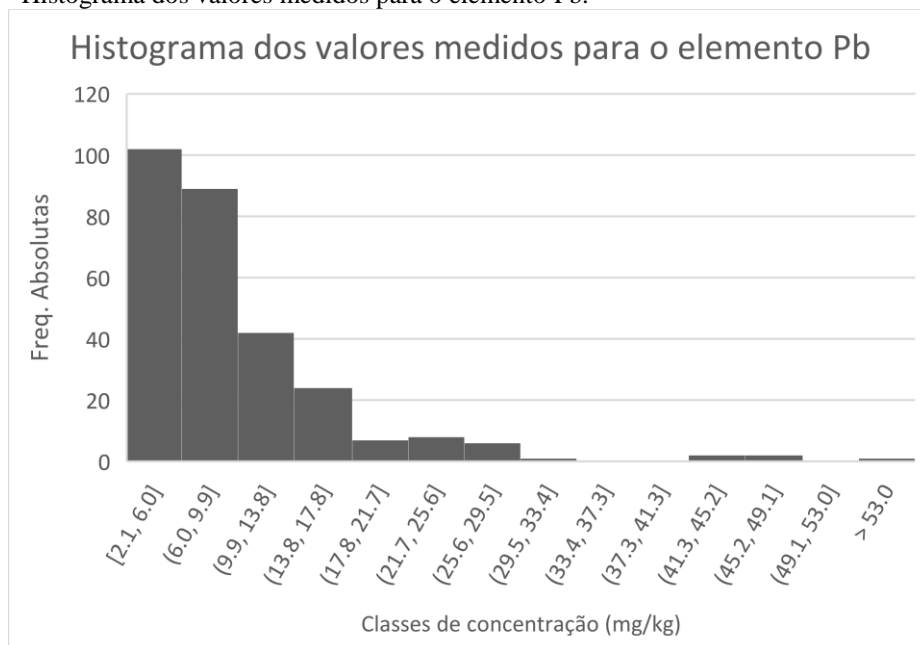
Anexo 6.2 – Histograma dos valores medidos para o elemento Cu.



Anexo 6.3 – Histograma dos valores medidos para o elemento Mo.



Anexo 6.4 – Histograma dos valores medidos para o elemento Pb.



Anexo 6.5 – Histograma dos valores medidos para o elemento Zn.

